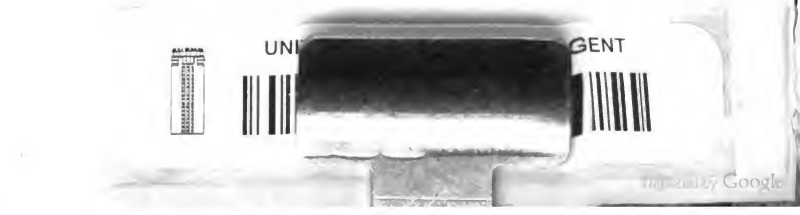
Pomid



UNI GENT

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1841.

DRITTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

VIER UND ZWANZIGSTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ELSNER, FRITZSCHE, GERLACH, HAGEN, HESS, LANDERER, LEONHARD, LOEWIG, LUEDERSDORFF, REINSCH, ROEBER, A. ROSE, SCHEERER, SCHWEIZER, SUCKOW, WACKENRODER.

LEIPZIG 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt des vier und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Untersuchungen über den Indigo. Von Otto Linné Erdmann. (Dritte Abhandlung.)	1
II. Ueber die Idiotypie unkrystallinischer organischer Körper, insbesondere der Eichengerbsäure und Huminsäure. Von H. Wackenroder.	18
III. Ueber die Metamorphose der Eichengerbsäure in ihrer wässrigen Lösung. Von H. Wackenroder.	28
IV. Zur Geschichte der Gallussäure. Von Anton Larocque.	34
V. Ueber die Weingährung. Von Theodor v. Saussure.	47
VI. Ueber die Milchgährung. Von Boutron-Charlard und Frémy.	51
VII. Ueber das Antimonoxyd. Von Adolph Rose.	56
VIII. Ueber eine neue Art, die käuflichen chlorsauren Salze zu prüfen. Von Choron.	61
IX. Resultate der Untersuchung der bei Diarrhoea infantium excernirten Flüssigkeit etc. Vom Prof. Landerer.	62
X. Literarische Nachweisungen.	64

Zweites Heft.

XI. Untersuchungen über die wahre Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Von Dumas und Boussingault.	65
Nachschrift der Redaction.	89

Digitized by Google

Seite
XII. Neue Thatsachen in Bezug auf die chemische Wirkung des Lichtes. 91
XIII. Beiträge zur Galvanoplastik. Von C. A. Gerlach. . . 100
XIV. Bemerkungen über das Leuchtgas. Von Dr. Penot. . 106
XV. Ueber das Dörren des Holzes. Von v. Balascheff. . 116
XVI. Ueber bleichende Salze. Von Detmer. 123
XVII. Notiz über ein natürliches Eisensubsulphat aus Chili. Von John Prideaux. 127
Literatur.

Drittes Heft.

XVIII. Untersuchungen über einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomentheorie. Von R. F. Marchand u. Th. Scheerer.
Erste Abhandlung. Ueber den Dimorphismus des Schwefels. 129
1. Specifische Gewichtsverhältnisse. 133
2. Volumenverhältnisse. 147
3. Thermische Verhältnisse. 150
4. Krystallographische Verhältnisse. 154
Schluss. 156
XIX. Vergleichende Untersuchung des auf den Antillen und des in Frankreich gewachsenen Zuckerrohres, nebst Betrachtungen über die Zuckerfabrication. Von Osmin Hervy. . 157
XX. Ueber die Bildung des Kesselsteines in den Zuckerkesseln. Von Avequin. 168
XXI. Ueber die Zusammensetzung des Leimzuckers und der Leimzuckersalpetersäure. Von Boussingault. 173
XXII. Ueber eine neue, vom Camphogen abgeleitete Säure. Von Delalande. 185
XXIII. Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über Albumin, Fibrin, die weisse Materie der Blutkörperchen und den Käsestoff. 190
XXIV. Verbrennung des Sauerstoffgases. Von R. F. Marchand. 192

Viertes Heft.

XXV. Ueber den Indigo. Von J. Dumas. 193
(Vierte Abhandlung über die chemischen Typen.)
XXVI. Ueber das Stickstoffquecksilber. Von Philipp Plantamour. 220
XXVII. Ueber verschiedene Stickstoffverbindungen. Von Friedr. Kuhlmann. 225
XXVIII. Versuche, um die Existenz des milchsauren Harnstoffes

Digitized by Google

Seite
in dem normalen Harne des Menschen nachzuweisen. Von Cap und Henry. 227
XXIX. Ueber das krystallisirte und das flüssige Cedernöl. Von Philipp Walter. 232
XXX. Ueber einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl. Von Thomas George Tilley. . . . 237
XXXI. Ueber das Verhalten des metallischen Kupfers zu einigen Metalllösungen. Von H. Reinsch. 244
XXXII. Neues Verfahren zur Erkennung des Kupfers bei gerichtlich-medicinischen Analysen. Von Verguin. . . . 250
XXXIII. Verfahren zur Bestimmung und Erkennung von Antimonchlorid und Antimonsuperchlorid. Von A. Levol. . . 253
Literatur.

Fünftes Heft.

XXXIV. Untersuchung über das Kümmelöl (Oleum Carvi). Von Dr. Eduard Schweizer. 257
XXXV. Chemische Untersuchung des Torfes. Von H. Reinsch. 274
XXXVI. Ueber die Unentzündlichkeit der Gewebe. Von A. Morin. 281
XXXVII. Ueber ein besonderes Verhalten des bromsauren Kali's. Von J. Fritzsche. 285
XXXVIII. Ueber die freiwillige Bildung der Schwefelsäure bei den Schwefelquellen. Von Alphonse Dupasquier. . . . 294
XXXIX. Analyse zweier skandinavischer Mineralien. Von Dr. Plantamour. 300
XL. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen. Von F. Varrentrapp und H. Will. . 303
XLI. Ueber Bleiweiss und Bleiweissfabrication. Von Schubarth. 328
XLII. Ueber die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers. Von Löwig. 333
XLIII. Guajacsäure. . . . . —
XLIV. Ueber Schwefelcyan. 334
XLV. Verhältnissmässige Leuchtkraft des Baumöles und des raffinirten Rüböles. . . . . —
XLVI. Literarische Nachweisungen. . . . . —
Literatur.

Sechstes Heft.

XLVII. Ueber das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl. Von August Cahours. 337
XLVIII. Ueber die Milchgährung. Von Boutron und E. Frémy. 364
XLIX. Vorkommen des Vanadins. 379

Digitized by Google

Seite
L. Stickstoffgehalt des Torfes. 380
LI. Bestimmung des Schwefels bei der Analyse des Eisens. . 381
LII. Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1841. 382
Literatur.

Siebentes und achtes Heft.

LIII. Chemische Untersuchung über die blaue Färbung des Ultramarins. Von Dr. L. Elsner. 385
LIV. Mineralogische Notizen. Vom Prof. G. Suckow. . . 397
1) Bemerkungen über einen Magnetfels an der Bergstrasse. —
2) Beschreibung anomal gebildeter Schwefelkieskrystalle. . 400
LV. Ueber Entstehung und Umwandlung der Zeolithe. Von Dr. Gustav Leonhard. 402
LVI. Ueber das Licht der voltaischen Säule. (Auszug eines Briefes von Hrn. de la Rive an Dumas.) 412
LVII. Physikalisch-historische Berichtigung. Vom Prof. G. Suckow. 418
LVIII. Ueber J. B. Richter's Arbeiten. Von C. H. Hess. . 420
LIX. Ueber die von den Seepflanzen entwickelten Gase. Von Aimé. 439
LX. Ueber das Uran. Von Eugen Péligot. 442
LXI. Atomgewicht des Kohlenstoffes, bestimmt aus den Versuchen von Dumas und Stass, Erdmann und Marchand, durch die Methode der kleinsten Quadrate. Von Röber. . 451
LXII. Ueber zwei krystallisirte Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel. Von J. Fritzsche. 460
LXIII. Ueber die Constitution der Aepfelsäure, ihrer Salze und über das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur. Von Robert Hagen. 468
LXIV. Ueber den Säuregehalt verschiedener Weine. Von Lüdersdorf. 482

Digitized by Google

I.

Untersuchungen über den Indigo.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Dritte Abhandlung.

Berichtigung der Formeln des Chlorisatins und Bichlorisatins etc. Verhalten des Schwefelwasserstoffes gegen Chlorisatin. Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf das Indigblau und die daraus hervorgehenden Producte.

Im Eingange meiner ersten Abhandlung über den Indigo *) äusserte ich meine Absicht, die bei einer begonnenen Untersuchung über das Verhalten des Indigo's gegen verschiedene Reagentien erhaltenen Resultate nach und nach in einer Reihe von Abhandlungen darzulegen. Seit längerer Zeit habe ich nun die Einwirkung einiger oxydirenden Mittel, vorzüglich der Chromsäure, auf den Indigo der Untersuchung unterworfen. Ich würde das hierbei betretene, an neuen Thatsachen reiche Feld noch lange nicht haben verlassen können, wenn nicht eine unangenehme Collision mich nöthigte, von dem Vorhaben einer möglichst vollständigen Bearbeitung des Gegenstandes abzustehen. Es hat nämlich Hr. Laurent bei Gelegenheit der Prüfung eines Theils meiner Angaben, wodurch die Formeln für die Chlorverbindungen des Indigo's berichtigt werden, sich zugleich veranlasst gesehen, der Fortsetzung der Arbeit sich zu unterzie-

*) Dies. Journ. XIX. 321.

Digitized by Google

hen und auf die bei seinen ersten Versuchen über die Einwirkung oxydirender Mittel auf den Indigo erhaltenen Thatsachen nach französischer Weise Datum zu nehmen, d. h. den Gegenstand mit Beschlag zu belegen. Unter diesen Umständen bleibt mir zur Wahrung meiner Prioritätsansprüche nichts übrig, als die Resultate, welche ich bei Untersuchung desselben bereits erhalten habe, so unvollständig sie auch noch sein mögen, zu veröffentlichen. Ich werde diese Gelegenheit zugleich benutzen, einige meiner früheren Angaben über die Chlorverbindungen des Indigo's, zum Theil mit Bezug auf die Bemerkungen des Hrn. Laurent, zu berichtigen.

Die in den *Compt. rend. T. XII. p. 539* enthaltene Notiz des Herrn A. Laurent führt die Ueberschrift: *Neue Untersuchungen über den Indigo*, und lautet wie folgt:

„Ich habe die Ehre, der Academie den Auszug einer Arbeit mitzutheilen, welche ich über den Indigo unternommen habe und auf welche ich heute Datum zu nehmen wünsche, da die grosse Anzahl neuer Verbindungen, welche ich erhielt, mir noch nicht erlaubt, den Zeitpunct vorauszusehen, zu welchem diese Arbeit vollendet sein wird."

„Die Zusammensetzung des Indigo's ist von Hrn. Dumas bestimmt worden, welcher dafür die Formel $C_{16}H_{10}O_2N_2$ aufstellte."

„Nach Hrn. Erdmann würde der Indigo weniger Sauerstoff enthalten und die Formel $C_{32}H_{20}O_3N_4$ besitzen."

„Wenn man das neue, von den HHrn. Dumas und Stass gegebene Atomgewicht des Kohlenstoffes annimmt, so lässt sich diese Formel nicht mit den gefundenen Resultaten in Uebereinstimmung bringen, sie geben ein Atom Kohlenstoff zu viel."

„Ich habe den sublimirten, vollkommen reinen Indigo nach den neuen analytischen Methoden untersucht und gefunden, dass sich seine Zusammensetzung genau durch die Formel ausdrücken lässt, zu welcher Hr. Dumas mit Zugrundlegung des alten Atomgewichtes des Kohlenstoffes gekommen ist."

„Indem ich den Indigo oxydirte, entdeckte ich einen neuen Körper, welcher in grossen rothen Prismen krystallisirt, ähnlich denen des Kaliumeisencyanids. Ich nenne ihn *Isatin;* seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ dargestellt, d. h. er ist Indigo + 2 At. Sauerstoff. Diese Formel stimmt, wie

Digitized by Google

man sieht, nicht mit der Substitutionstheorie überein, denn sie müsste dargestellt werden durch $C_{16}H_8N_2O_3 + H_2O$, aber der Körper enthält kein Wasser, im Gegentheil, er nimmt 1 Atom Wasser unter dem Einflusse der Basen auf, wobei er sich in eine neue Säure verwandelt, die ich *Isatinsäure* nenne und deren Formel in den Salzen durch $C_{16}H_{12}N_2O_5$ dargestellt wird."

„Isatin und Ammoniak erzeugen zusammengesetzte Körper und unter andern eine neue Säure, die man betrachten kann als eine Verbindung von 1½ At. Isatin mit 1 At. Wasser, $C_{24}H_{17}N_3O_7$."

„Isatin und Chlor geben zwei merkwürdige Körper, welche Erdmann entdeckte, indem er Chlor auf Indigo unter dem Einflusse des Wassers einwirken liess, das Chlorisatin und das Bichlorisatin."

„Das erstere hat nach Erdmann die Formel $C_{16}H_8N_2O_3Cl_2$ und das zweite $C_{16}H_8N_2O_3Cl_4$."

„Meinen Analysen zufolge wird das Chlorisatin dargestellt durch $C_{16}H_8N_2O_4Cl_2$ und das Bichlorisatin durch $C_{16}H_6N_2O_4Cl_4$."

„Das Brom gab mir mit dem Isatin dieselben Verbindungen, welche von Erdmann bei der Reaction des Broms auf den Indigo entdeckt worden sind."

„Das Bibromisatin wird nach Erdmann durch die Formel $C_{16}H_8N_2O_3Br_4$ dargestellt; meiner Analyse zufolge würde es zwei At. Wasserstoff weniger enthalten."

„Endlich habe ich vor sehr langer Zeit zuerst angekündigt, dass im Allgemeinen die durch äquivalente Substitution erhaltenen Körper isomorph sein müssten."

„Hr. Laprovostaye hat uns das erste Beispiel zur Stütze dieser Idee gegeben, indem er uns den Isomorphismus des Oxamethans und des Chloroxamethans kennen lehrte. Ich habe gefunden, dass das Isatin und das Chlorisatin genau dieselben Winkel haben. Hier haben wir schon zwei merkwürdige Beispiele, aber es sind nicht die einzigen, ich werde noch andere in meiner nächsten Abhandlung geben."

Indigblau.

Die von mir gefundene und von Marchand bestätigte Zusammensetzung des Indigblau's stimmt bei Annahme des neuen

Digitized by Google

Atomgewichtes des Kohlenstoffes nicht mehr mit der von mir berechneten Formel überein, die Analyse liefert, wie Hr. Laurent bemerkt, einen Kohlenstoffüberschuss. Ich muss hierbei zuerst erinnern, dass leider alle in meiner ersten Abhandlung, so wie ein Theil der in der zweiten beschriebenen Analysen, abgesehen davon, dass sie nach einem zu hohen Atomgewichte des Kohlenstoffes berechnet wurden, mit einem kleinen Fehler im Kohlenstoffgehalte behaftet sind und letztern durchgängig etwas zu hoch angeben. Die Ursache davon liegt darin, dass ich versäumt hatte, den in den Apparaten enthaltenen Sauerstoff vor der Wägung zu entfernen. Indessen kann der hierdurch veranlasste Fehler gerade bei den Analysen des Indigo's, wobei ich ziemlich grosse Quantitäten verbrannte, nicht die einzige Ursache der Abweichung des erhaltenen Resultates von der Formel sein. Um mich hiervon zu überzeugen, habe ich die Analyse des Indigblau's von derselben Bereitung, welche einen Theil des früher angewandten Materials geliefert hatte, nach denselben Methoden wiederholt, welche mir und Marchand bei Gelegenheit unserer Untersuchungen über das Kohlenstoffatom die befriedigendsten Resultate geliefert hatten.

0,586 Gr. reines Indigblau gaben:

0,206 Wasser	=	3,802 H
1,590 Kohlensäure	=	73,99 C *).

Das für sich aufgefangene Wasser zeigte keine saure Reaction.

Die Formel von Dumas $C_{16}H_{10}N_2O_2$ fordert 73,18 Kohlenstoff und 3,80 Wasserstoff. Die Abweichung des gefundenen Resultates von der Formel ist grösser als gewöhnlich und kann nicht durch Bildung von Stickstoffoxyd und salpetriger Säure erklärt werden. Dennoch stehe ich nicht an, die Dumas'sche Formel für richtig zu halten, da sie auch in den später zu beschreibenden Versuchen eine Stütze findet, während die von mir früher aufgestellte in keinen Zusammenhang mit den berichtigten Formeln für die Zusammensetzung der Producte zu bringen ist, welche durch die Einwirkung des Chlors

*) C hier, wie durchgängig, = 75,0.

Digitized by Google

und des Sauerstoffes auf den Indigo entstehen. Ich hoffe übrigens, bald auf die Frage über die Zusammensetzung des Indigo's bei Gelegenheit einer Arbeit über die Indigschwefelsäuren zurückzukommen.

Chlorisatin.

Ich habe für diesen Körper die Formel $C_{16}H_8N_2Cl_2O_3$ aufgestellt, indessen war der gefundene Kohlenstoffgehalt, ungeachtet der Berechnung nach einem zu hohen Atomgewichte, stets geringer als der berechnete. Ueberdiess muss von der erhaltenen Kohlensäure das Uebergewicht des im Kaliapparate zurückgebliebenen Sauerstoffes in Abzug gebracht werden. Rechnet man von den durch die Analyse erhaltenen Kohlensäuremengen 7—10 Milligr. und vom Wasser 2—3 Milligr. ab, so erhält man ein Resultat, welches sich sehr der von Hrn. Laurent berechneten Formel $C_{16}H_8N_2Cl_2O_4$ nähert.

Um die Richtigkeit derselben zu prüfen, habe ich auf's Neue einige Verbrennungen von Chlorisatin angestellt.

1) 0,841 Gr. von einer frühern Bereitung gaben:
1,636 Kohlensäure
0,174 Wasser.

2) 0,388 Gr. (aus Isatin bereitet, dreimal umkrystallisirt) gaben, in einem Strome von atmosphärischer Luft verbrannt:
0,747 Kohlensäure
0,082 Wasser.

Diese Zahlen kommen jedenfalls der neuen Formel näher, wie folgende Vergleichung zeigt.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_{16} =	1200,00	52,86	53,50	53,10
H_8 =	49,92	2,19	2,30	2,34
N_2 =	177,04			
Cl_2 =	442,65			
O_4 =	400,00			
	2269,61.			

Das Atomgewicht der Chlorisatinsäure hätte den begangenen Fehler aufdecken müssen. Man wird aber in der Beschreibung meiner Analysen des Silbersalzes den Grund finden, wes-

Digitized by Google

halb mir die Differenz entging. Das chlorisatinsaure Silberoxyd muss nach der neuen Formel 37,86 p. C. Silberoxyd enthalten. Ich fand im Mittel aus meinen Versuchen 37,92, also eine der berechneten sehr nahe kommende Menge. Da aber die ersten Versuche durch Zerlegung des Salzes mit Salzsäure und Alkohol angestellt worden waren und ich fand, dass sich das Chlorsilber im salzsäurehaltigen Alkohol in geringer Menge auflöst, so wurden diese Versuche verworfen und das Atomgewicht in zwei Versuchen nach einer Methode bestimmt, die, wie ich später gefunden habe, immer einen zu hohen Silbergehalt giebt.

Das Barytsalz muss nach der neuen Formel $C_{16}H_8N_2Cl_2O_5 + Ba$, 28,6 p. C. Baryt enthalten; ich fand 28,82, also fast genau die berechnete Menge, während die von mir zuerst aufgestellte Formel 29,33 forderte. Ich finde ferner in meinen Notizen noch eine bei Abfassung meiner Abhandlung übersehene Analyse von Barytsalz aufgeführt, welche 28,5 p. C. Baryt gegeben hatte.

Chlorisatyd.

Ich habe eine neue Analyse des Chlorisatyd angestellt, da die älteren mit demselben Fehler als die des Chlorisatins und Bichlorisatins behaftet waren, und dadurch die Bestätigung erhalten, dass es sich blos durch 2 At. Wasserstoff vom Chlorisatin unterscheidet und dass also das Chlorisatin unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks keinen Sauerstoff verliert.

0,675 Gr. gaben:

1,393	Kohlensäure	= 52,23	p. C. Kohlenstoff
0,176	Wasser	= 2,89	— Wasserstoff.

Die Berechnung nach der Formel $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_4$ verlangt:

52,5	Kohlenstoff
2,73	Wasserstoff.

Sulfochlorisatin.

Ich habe angegeben, dass das Chlorisatin, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Chlorisatyd liefere, während sich aus dem Schwefelwasserstoffgase Schwefel absolcide. Diese Angabe beruht auf einem Versehen. Man erhält durch Behandlung einer

Digitized by Google

weingeistigen Auflösung von Chlorisatin mit Schwefelwasserstoffgas einen weissen Niederschlag, der nur zufällig etwas freien Schwefel beigemengt enthält. Verdünnt man die Flüssigkeit, nachdem sie durch längere Einwirkung des Gases fast entfärbt und vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, mit Wasser, so scheidet sich noch mehr von dem weissen Niederschlage aus. Dieser Körper ist eine Schwefelverbindung, für die ich den Namen *Sulfochlorisatin* vorschlage. Ich habe bis jetzt nur eine Analyse davon angestellt.

0,248 Gr. gaben, mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, 0,559 schwefelsauren Baryt.

0,342 Gr. lieferten ferner:

0,523 Kohlensäure

0,073 Wasser.

Diese Zusammensetzung nähert sich der, welche durch die Formel

$C_{16}H_{10}N_2Cl_2S_5$ oder $C_{16}H_8N_2Cl_2S_4 + SH_2$

ausgedrückt wird.

		Ber.	Gef.
S	=	34,6	31,09
C	=	41,6	41,7
H	=	2,1	2,37.

Sollten künftige Versuche die Richtigkeit dieser Zusammensetzung bestätigen, so würde die Verbindung als Chlorisatinsäure zu betrachten sein, in welcher aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wäre.

Bichlorisatin und Bibromisatin.

Ich habe aus meinen Analysen geschlossen, dass das Bichlorisatin denselben Wasserstoffgehalt als das Chlorisatin besitze, woraus hervorgehen würde, dass hier das Substitutionsgesetz keine Anwendung fände. Nach Hrn. Laurent enthält indessen das Bichlorisatin wirklich 2 At. Wasserstoff weniger als das Chlorisatin. Die Frage war durch die Analyse nicht leicht zu entscheiden, da die geringste Verunreinigung des Präparates, ein unbedeutender Fehler bei der Analyse, Sublimation von Chlorkupfer u. s. w. Differenzen herbeiführen konnten, grösser als die, um welche es sich handelte. Ich habe die neuen Analysen, welche ich zur Entscheidung

Digitized by Google

der in theoretischer Hinsicht allerdings wichtigen Frage anstellte, mit der möglichsten Sorgfalt ausgeführt und mich dabei sehr langer Röhren bedient, um ein Ueberführen von Chlorkupfer in das Chlorcalciumrohr zu verhüten. Auch habe ich, wenigstens bei dem einen Versuche, eine verhältnissmässig sehr grosse Menge von Substanz angewandt.

1) 0,552 Gr. Bichlorisatin von einer frühern Bereitung gaben:

0,904 Kohlensäure
0,081 Wasser.

2) 1,005 Gr. von einer andern Bereitung gaben:

1,652 Kohlensäure
0,138 Wasser.

Die der Substitutionstheorie entsprechende Formel $C_{16}H_6N_2Cl_4O_4$ fordert:

44,4 p. C. Kohlenstoff
1,3 — Wasserstoff.

Obige Zahlen geben:

	1.	2.
C =	44,5	44,82
H =	1,63	1,52.

Diese Mengen stehen in der Mitte zwischen denen, welche die beiden Formeln voraussetzen; da aber ein Wasserverlust bei den Analysen durchaus nicht stattgefunden haben kann, so muss die neue Formel jedenfalls vorgezogen werden.

Die Formel $C_{16}H_6N_2Cl_4O_4$ findet überdiess in der Zusammensetzung des Bibromisatins eine Bestätigung. Hr. Laurent giebt an, dass das Bibromisatin nach meiner Formel zusammengesetzt sei, aber 2 At. Wasserstoff weniger enthalte. Indessen ist die Zusammensetzung des Bibromisatins genau entsprechend der des Bichlorisatins, es enthält 2 At. Wasserstoff weniger und 1 At. Sauerstoff mehr als ich angegeben habe. Der Angabe des Hrn. Laurent liegt wahrscheinlich nur ein Schreibfehler zu Grunde.

1,132 Gr. Bibromisatin gaben:

1,323 Kohlensäure = 31,8 C
0,115 Wasser = 1,12 H.

Die Formel $C_{16}H_6N_2Br_4O_4$ fordert:

C = 31,7
H = 0,99,

Digitized by Google

was den gefundenen Zahlen sehr nahe kommt, während meine ältere Formel, mit der nöthigen Berichtigung im Sauerstoffgehalte, der jedenfalls 4 At. betragen muss, 1,3 Wasserstoff fordern würde.

Was die Zusammensetzung der Bichlorisatinsäure betrifft, so ist dieselbe $C_{16}H_8N_2Cl_4O_5$. Ich habe im Silbersalze 33,3, 33,5 und bei einem Versuche 35,4 Silberoxyd gefunden. Erstere Mengen nähern sich dem wahren Atomgewichte, nur sind sie aus dem a. a. O. angegebenen Grunde etwas zu gering ausgefallen, während die letzte Zahl offenbar zu gross ist.

Bichlorisatyd.

Eine neue Analyse von Bichlorisatyd gab ebenfalls Resultate, welche sehr nahe mit den neuen Formeln übereinstimmen.

0,610 Gr. gaben:

1,000 Kohlensäure = 44,70 C
0,119 Wasser = 2,16 H.

Die Formel $C_{16}H_8N_2Cl_4O_4$ fordert:

C = 44,0
H = 1,8.

Ich habe noch anzuführen, dass die Resultate der in meiner zweiten Abhandlung beschriebenen Versuche über das Verhalten des Chlorisatyds und des Bichlorisatyds beim Erhitzen und gegen Kali den neuen Formeln gemäss umgeändert werden müssen, denen sie auch durchgängig besser entsprechen als den a. a. O. dafür berechneten.

Einwirkung des Bleisuperoxyds und der Chromsäure auf das Indigblau.

Wird ein Gemenge von reinem Indigblau und Bleisuperoxyd anhaltend mit Wasser gekocht, so erhält man eine blassgelbe Lösung, welche beim Erkalten sich trübt und beim Verdunsten zur Trockne ein gelbes Pulver hinterlässt, das aus Bleioxyd und mehreren Producten der Oxydation des Indigo's besteht. Zerrührt man diese Bleiverbindung in Wasser und zersetzt sie mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine braungelbe Lösung, die beim Verdunsten sehr wenig einer braunen harzähnlichen Substanz hinterlässt, in welcher Spuren eines krystallinischen Körpers eingemengt sind. Der grösste Theil der

Digitized by Google

aus der Bleiverbindung abgeschiedenen organischen Substanz bleibt mit dem entstandenen Schwefelblei gemengt. Zieht man dieses mit Alkohol aus, so erhält man eine dunkelbraune Lösung, die beim Vermischen mit Wasser, so wie beim Verdunsten, eine braune harzähnliche Substanz hinterlässt, welche in siedendem Wasser schmilzt. Wird die gelbe Bleiverbindung sogleich mit Alkohol übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erfolgt die Zersetzung leichter, indem die abgeschiedenen Substanzen im Alkohol gelöst bleiben. Kocht man die durch Fällung der weingeistigen Lösung erhaltene harzige Masse mit Wasser aus, so löst sich in diesem, neben einem geringen Theile der harzigen Substanz selbst, eine kleine Menge einer andern Verbindung auf, welche nach dem Verdunsten in undeutlichen, von eingemengtem Harz verunreinigten Krystallen anschiesst. Ich habe bei Behandlung ziemlich grosser Mengen von Indigblau mit Bleisuperoxyd nur sehr wenig von dieser Substanz erhalten, und es ist mir nicht gelungen, sie so zu reinigen, dass ich im Stande wäre, etwas Näheres über ihre Eigenschaften anzugeben.

Weit interessantere Resultate erhielt ich bei Behandlung des Indigo's mit Chromsäure. Zur Bereitung der letztern habe ich mich theils der Methode von Unverdorben (Zersetzung von Chromfluorid durch Wasser), theils und vorzüglich der weit leichter ausführbaren von Fritsche (Eingiessen einer warmen Lösung von doppelt-chromsaurem Kali in einen grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure) bedient.

Concentrirte Auflösungen von Chromsäure zerstören das Indigblau, besonders bei Anwendung von Wärme, augenblicklich, unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure, Abscheidung von Chromoxyd u. s. w. Eine verdünnte Auflösung von Chromsäure dagegen löst das Indigblau zu einer klaren gelbbraunen Flüssigkeit auf, die auch bei längerem Stehen klar bleibt. Erwärmt man den Indigo mit einer angemessen verdünnten Auflösung von Chromsäure bis nahe zum Sieden und filtrirt die Flüssigkeit ab, so krystallisirt aus derselben beim Erkalten der Körper, welchen Hr. Laurent in der oben mitgetheilten Notiz mit dem Namen *Isatin* bezeichnet hat. Die Darstellung dieses merkwürdigen Oxydationsproductes des Indigo's gelingt nicht immer gleich gut, die Hauptbedingung für das Gelingen ist die

Digitized by Google

gehörige Verdünnung der Chromsäure. Ist die Auflösung der Säure zu concentrirt, so bemerkt man beim Erwärmen derselben mit dem Indigo ein Brausen von entwickelter Kohlensäure, und in diesem Falle setzt die Flüssigkeit beim Erkalten nur sehr wenig oder gar keine Krystalle ab. Versucht man sie dann in der Wärme abzudampfen, so trübt sie sich und lässt ein braunes Pulver fallen, welches grösstentheils aus Chromoxyd und einer Art von Apothem besteht. Nur beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder im luftleeren Raume setzt die Flüssigkeit Krystalle von Isatin ab. Von diesem Mittel muss man auch dann Gebrauch machen, wenn die Flüssigkeit aus dem Grunde keine Krystalle giebt, dass eine zu verdünnte Säure angewandt worden ist.

Isatin.

Die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Alkohol leicht rein erhalten. Das Isatin bildet entweder grössere dunkelmorgenrothe oder, bei schnellerer Ausscheidung aus den Auflösungen, kleinere gelbrothe Prismen, die, besonders wenn sie aus weingeistigen Auflösungen angeschossen sind, einen starken Glanz besitzen. Hr. Prof. G. Rose hat die Güte gehabt, die Form derselben zu bestimmen und mir darüber Folgendes mitzutheilen.

„Die Krystalle sind denen des Chlorisatins sehr ähnlich, doch in den Winkeln nicht völlig übereinstimmend. Sie sind, wie diese, ein- und einaxig und Combinationen eines rhombischen verticalen Prisma's mit den Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten und eines horizontalen Prisma's, das eine auf den Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten gerade aufgesetzte Zuschärfung des Endes bildet. Die Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten sind die grössten Flächen und sehr glatt und glänzend, die übrigen Flächen sind jedoch nur klein, besonders die Endflächen, und reflectiren daher keine zur Messung recht tauglichen Bilder. Die Neigung der Flächen des verticalen Prisma's fand ich 133° 50′ — 55′, die des horizontalen 127° 15′ — 30′. Die Winkel der ersten Flächen stimmen daher ziemlich mit denen, die beim Chlorisatin das horizontale Prisma bilden; die anderen weichen von den Winkeln des verticalen Prisma's des Chlorisatins schon mehr ab, aber es ist auch zu bemerken, dass diese Flächen bei den mir übergebenen Krystallen die kleinsten,

Digitized by Google

daher diejenigen sind, die am schwersten genau zu bestimmen sind."

Das Isatin ist in kaltem Wasser wenig löslich, reichlicher mit dunkelrothgelber Farbe in siedendem. Beim Erkalten krystallisirt es aus der wässrigen Lösung meist in langen Nadeln. Von Alkohol wird es in der Wärme sehr reichlich aufgelöst, beim Erkalten setzt sich der grösste Theil in glänzenden Krystallen ab. Die weingeistige Lösung ertheilt der Haut, wie die des Chlorisatins, einen sehr fest anhaftenden unangenehmen Geruch. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Röhrchen sublimirt ein kleiner Theil des Isatins, die grösste Menge wird zersetzt unter Hinterlassung einer schwerverbrennlichen Kohle. Auf dem Platinbleche an der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellleuchtender Flamme unter Zurücklassung einer geflossenen schwerverbrennlichen Kohle.

Zur Analyse wurde Isatin von 3 Bereitungen angewandt. Die Analysen wurden im Hess'schen Apparate ausgeführt und nach beendigter Verbrennung der im Apparate enthaltene Sauerstoff durch atmosphärische Luft verdrängt.

1) 0,368 Gr. (aus wässriger Lösung krystallisirt) gaben: 0,890 Gr. Kohlensäure, 0,114 Wasser;
0,449 Gr. gaben 36 Cb.C. Stickgas bei 740 Mm. B. u. 9°C.

2) 0,818 Gr. (aus Alkohol krystallisirt) gaben: 1,959 Kohlensäure, 0,254 Wasser.

3) 0,943 Gr. (aus isatinsaurem Kali dargestellt) gaben: 2,268 Kohlensäure, 0,294 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_{16}	= 1200,00	65,5	65,95	65,3	65,59
H_{10}	= 62,39	3,4	3,44	3,4	3,46
N_2	= 177,04	9,6	9,44		
O_4	= 400,00				
	1839,43.				

Nimmt man die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ als den richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung des Indigo's an, so giebt die Analyse das merkwürdige Resultat, dass das Isatin durch die Einwirkung der Chromsäure blos Sauerstoff aufgenommen hat, ohne etwas von seinen Bestandtheilen zu verlieren, dass

Digitized by Google

das Isatin, mit einem Worte, oxydirter Indigo ist. Bei der Behandlung mit Chlor nimmt es einfach Chlor auf und verwandelt sich in ein Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin. Eine Analyse von Chlorisatin, das auf diese Weise dargestellt worden war, ist oben angeführt worden. Eine Reduction des Isatins zu Indigblau ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Isatinsäure.

Das Isatin löst sich in einer Auflösung von Kalihydrat in der Kälte mit dunkelpurpurrother Farbe auf. Versetzt man die rothe Lösung mit Salzsäure, so fällt ein rothgelbes krystallinisches Pulver nieder, welches unverändertes Isatin zu sein scheint. Erhitzt man dagegen die rothe Lösung oder lässt sie nur in der Kälte längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich, wird hellgelb und liefert beim Abdampfen ein krystallinisches Kalisalz, das in heissem Alkohol löslich ist und daraus in kleinen farblosen durchsichtigen harten Prismen anschiesst. Dieses Kalisalz enthält eine Säure, Isatinsäure, deren Bildung ganz derjenigen der Chlorisatinsäure entspricht. Das Chlorisatin nimmt nämlich, um Isatinsäure zu bilden, unter dem Einflusse des Kali's 1 At. Wasser auf. Dieselbe Veränderung erfährt das Isatin bei der Behandlung mit Barytwasser.

Zur Analyse der Isatinsäure suchte ich das Silbersalz anzuwenden. Es wurde durch Eintröpfeln einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine lauwarme Lösung von isatinsaurem Kali bereitet. Beim Zusammenbringen der Flüssigkeiten fällt ein Theil des Salzes als gelblicher Niederschlag zu Boden, der grösste Theil aber krystallisirt nach dem Erkalten in glänzenden schmalen, zu Büscheln vereinigten Blättern von strohgelber Farbe, die sich nur schwierig umkrystallisiren lassen, da sich die Auflösung des Salzes beim Erwärmen sehr leicht zersetzt. Die leichte Zersetzbarkeit des Salzes scheint die Ursache zu sein, dass 2 Portionen des Silbersalzes bei der Analyse keine ganz übereinstimmenden Resultate lieferten.

1) 0,968 Gr. sehr reines Salz gaben 1,249 Kohlensäure und 0,206 Wasser.

2) 0,526 Gr. von einer andern Bereitung gaben, mit Salzsäure zersetzt, 0,262 Chlorsilber = 40,28 p.C. Silberoxyd.

Digitized by Google

3) 0,360 Gr. von einer dritten Bereitung hinterliessen beim Verbrennen 0,148 Silber = 44,1 p. C. Silberoxyd.

Die zur Silberbestimmung verwandten Portionen des Salzes waren, wie schon der Augenschein zeigte, weniger rein als die, welche zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes benutzt worden war. Von dem Verhältnisse der brennbaren Elemente des Salzes ausgehend, erhält man für die Zusammensetzung des isatinsauren Silberoxyds folgende Formel:

	Ber.	Gef.
C_{16}	= 35,2	35,18
H_{12}	= 2,2	2,3
N_2		
O_5		
Ag	= 42,6	40,28—44,1.

Die angenommene Zusammensetzung der Isatinsäure, wonach man dieselbe als eine Verbindung von 1 At. Isatin mit 1 At. Wasser betrachtet, wird durch das Verhalten der Säure bestätigt. Versetzt man nämlich die Lösung des isatinsauren Kali's in der Kälte mit Salzsäure, so erleidet sie keine sichtbare Veränderung; sowie man aber die Flüssigkeit erwärmt, so färbt sich die zuerst farblose Flüssigkeit orange und setzt nach dem Erkalten Krystalle von reinem Isatin ab. Die mit 3 bezeichnete Analyse ist mit einem auf diese Weise bereiteten Isatin angestellt. Die Isatinsäure verhält sich also ganz der Chlorisatinsäure entsprechend und zerfällt beim Erwärmen in Isatin und Wasser. Es gelang mir indessen, die Isatinsäure durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu isoliren. Die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Lösung der Säure gab bei freiwilliger Verdunstung im Vacuum ein weisses flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser vollständig auflöste. Die Lösung wurde beim Erhitzen augenblicklich rothgelb und setzte Krystalle von reinem Isatin ab.

Ich habe das Verhalten der isatinsauren Salze bis jetzt nur ganz oberflächlich untersucht und begnüge mich, die Reactionen des isatinsauren Kali's mit einigen Salzen anzuführen. Die Lösung des isatinsauren Kali's giebt mit *Chlorbaryum* einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in vielem Wasser auflöst; eben so löst er sich beim Erwärmen wieder auf, und nach dem Erkalten krystallisirt der isatinsaure Baryt in farblosen, sehr

Digitized by Google

glänzenden kurzen Prismen. Die Auflösung des isatinsauren Baryts verhält sich gegen Säuren wie die des isatinsauren Kali's.

Mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* giebt das isatinsaure Kali eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich später ein flockiger hellgrüner Niederschlag abscheidet, der sich beim Erhitzen, so wie in der Kälte bei Zusatz von Wasser, wieder auflöst. Beim Erkalten der heissen Lösung setzt sich das isatinsaure Kupferoxyd als gelbgrünes Pulver ab.

Essigsaures Kupferoxyd bewirkt in der Kälte keine Fällung, beim Erhitzen aber entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weissen oder blassgelblichen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist, aber sich dabei zum Theil schwärzt und zersetzt wird. Aus der Lösung scheidet sich das Salz bald in blättrigen Krystallen, bald in Körnern ab.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Sieden mit Wasser nur unvollständig auflöst.

Salpetersaures Eisenoxyd giebt einen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats; *schwefelsaures Nickeloxyd* giebt eine grünliche Fällung; *Zinkoxydsalze* geben keinen Niederschlag.

Isatyd.

Das Isatin löst sich in Schwefelwasserstoff-Ammoniak beim Erwärmen vollständig auf. Nach dem Erkalten fällt aus der Lösung ein weisses, bisweilen in's Gelbliche oder in's Röthliche ziehendes, sehr wenig krystallinisches Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen vollkommen schwefelfrei ist. Beim Trocknen im Wasserbade nimmt es eine blassröthliche Farbe an. Ich nenne diese Substanz *Isatyd*, obwohl sie dem Chlorisatyd, dem sie sonst sehr ähnlich ist, hinsichtlich der Zusammensetzung nicht vollkommen entspricht.

1) 0,601 Gr., bei 110° getrocknet, gaben:
0,235 Wasser
1,506 Kohlensäure.

2) 0,565 Gr. gaben:
0,221 Wasser
1,418 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen auf folgende Formel:

Digitized by Google

	Ber.	Gef. 1.	2.
C_{16}	= 68,50	68,337	68,42
H_{12}	= 4,26	4,34	4,34
N_2	= 10,10		
O_3	= 17,14.		

Bei einer Bereitung wurde die Flüssigkeit, aus welcher sich das Isatyd abgeschieden hatte und welche einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak enthalten musste, nochmals zur Auflösung von Isatin angewandt. Nach dem Erkalten fiel das gebildete Isatin als ein violettes, stark krystallinisches Pulver nieder.

0,210 Gr. dieses violetten Körpers gaben:

0,087 Wasser = 4,6 H

0,537 Kohlensäure = 69,73 C.

Es schien also das Präparat ein unreines Isatyd zu sein.

Das Verhalten des Isatins gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist, wie man sieht, von dem des Chlorisatins gegen dasselbe Reagens wesentlich verschieden. Das Chlorisatin nimmt bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks 2 At. Wasserstoff auf, ohne Sauerstoff zu verlieren, das Isatin nimmt 2 At. Wasserstoff auf und verliert zugleich 1 At. Sauerstoff.

Das Isatyd ist in Wasser kaum löslich. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich unter Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle. An offener Luft brennt es mit leuchtender Flamme. In Ammoniak löst sich das Isatyd mit rother Farbe auf, die aber allmählig verschwindet, worauf die Lösung gelb erscheint. Von Kali wird es mit dunkelrother, beim Erwärmen gleichfalls verschwindender Farbe gelöst, die Lösung setzt beim Erkalten ein krystallisirendes Salz ab. Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so erhält man eine gelbe flockige Fällung.

Sulfisatin.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eine Lösung von Isatin in Alkohol, so wird die Flüssigkeit allmählig hellgelb und trübt sich zugleich durch ausgeschiedenen Schwefel. Hat man eine warme Lösung angewandt, so scheidet sich der Schwefel nach dem Erkalten bisweilen in deutlichen Krystallen ab. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Wasser milchig getrübt und setzt einen gelblich-weissen

Digitized by Google

flockigen Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu weichen Klumpen von bräunlicher Farbe zusammenballt. Lässt man die alkoholische Lösung vor dem Vermischen mit Wasser lange am Lichte stehen, so nimmt sie eine röthliche Farbe an und der bei Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag fällt dann bräunlichroth aus. Beim Trocknen in einer Temperatur von 110° wird der Niederschlag in jedem Falle bräunlich oder ziegelroth. Dieser Niederschlag enthält Schwefel; ich will ihn Sulfisatin nennen. Bei der Analyse der Verbindung wurde zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingefügt; es bildeten sich jedoch keine sichtbaren Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd.

1) 0,849 Gr. gaben:

0,260 Wasser

1,662 Kohlensäure;

0,460 Gr., mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, lieferten 0,825 schwefelsauren Baryt.

2) 0,645 Gr., welche nach dem Trocknen mehrere Tage lang mit Schwefelkohlenstoff digerirt worden waren, um jede Spur von unverbundenem Schwefel zu entfernen, welcher der Verbindung hätte anhängen können, lieferten 1,135 schwefelsauren Baryt.

Die gefundenen Zahlen nähern sich der Formel:

		Ber.	Gef.
S_3	= 603,5	26,7	24,70—24,27
C_{16}	= 1200,0	53,2	53,51
H_{12}	= 74,8	3,3	3,40
N_2	= 177,0	7,8	
O_2	= 200,0.		

Indessen ist der gefundene Schwefelgehalt um 2 p.C. zu gering. Ist die obige Formel richtig, so könnte man das Sulfisatin betrachten als eine der Isatinsäure entsprechende Verbindung von 1 At. Schwefelwasserstoff mit 1 At. Isatin, in welchem 2 At. Sauerstoff durch 2 At. Schwefel vertreten wären. Jedenfalls verdient diese Verbindung eine genauere Untersuchung, wobei auch erklärt werden müsste, woher die Abscheidung von freiem Schwefel bei der Bildung des Sulfisatins rührt, die zu bedeutend ist, als dass sie als eine zufällige Erscheinung betrachtet werden könnte.

Digitized by Google

In Kali löst sich das Sulfisalin, die Lösung setzt beim Erkalten ein krystallinisches Salz ab.

Nach dem Erscheinen der Abhandlung des Hrn. Laurent werde ich sowohl diese als einige andere Reactionen des Isatins näher untersuchen, in sofern diess nicht durch jene Arbeit überflüssig werden sollte.

II.

Ueber die Idiotypie unkrystallinischer organischer Körper, insbesondere der Eichengerbsäure und Huminsäure.

Von

H. WACKENRODER.

In dem Begriffe unkrystallinischer Körper liegt, dass sie weder eine äussere noch eine innere von ebenen, unter bestimmten Winkeln zusammentretenden Flächen begrenzte Gestalt zeigen. Nur dieser Begriffsbestimmung gemäss können die unkrystallinischen Körper gestaltlos oder amorph genannt werden, und ihr zufolge ist der Widerspruch gehoben, welchen, dem strengen Wortverstande nach, der Ausdruck „Amorphie der Körper" einschliesst. Die krystallinischen Körper erscheinen zwar oftmals auch amorph, sowohl ihrer äussern Form als auch ihrer Masse nach, z. B. der Schwefel als *lac sulphuris*, das gefällte Eisenoxydhydrat u. dgl. m. Ihre Gestaltlosigkeit schreiben wir aber nur besonderen, die Krystallisation störenden Einflüssen zu. Die Amorphie der unter allen Umständen, also absolut unkrystallinischen Körper auf Rechnung ähnlicher Zufälligkeiten zu setzen, dazu fehlt jedoch, wie mich dünkt, ein genügender Grund. In Betreff der starren unorganischen Körper kann man allerdings der Meinung sich hingeben, dass sie alle ohne Ausnahme fähig seien, unter günstigen Umständen eine Krystallgestalt oder doch mindestens eine krystallinische Structur anzunehmen; denn die Polarität, von welcher die Krystallbildung der Körper begleitet ist, entspricht so sehr der polarischen Wirkung der chemischen Verwandtschaft, dass wir bei der häufig gleichzeitigen Aeusserung der Krystallisations-

Digitized by Google

kraft und der chemischen Kraft, beide Kräfte in dem Zusammenhange von Ursache und Wirkung uns zu denken veranlasst werden können. Nicht so aber bei der Mehrzahl der Producte des organischen Reiches, deren Erzeugung offenbar abhängig ist nicht von der unbehinderten Affinitätsäusserung der Elemente, sondern zugleich von der das organische Reich beherrschenden Lebenskraft. Der chemische Unterschied zwischen unorganisirten und organisirten Naturkörpern tritt auch augenfällig hervor in dem scharfen Gegensatze der geraden Linie zu den krummen Linien, welche selten eine Kreislinie sind und die Gestalten des organischen Reiches charakterisiren. Dieser Gegensatz kann nicht wesentlich beeinträchtigt werden durch das Vorkommen krummflächiger Gestalten im unorganischen Reiche, noch dadurch, dass aus den Producten des organischen Reiches mannigfaltige krystallisirte Körper gezogen werden können.

Erwägt man von diesem Gesichtspuncte aus den chemischen Unterschied zwischen den krystallinischen und unkrystallinischen organischen Körpern, so gelangt man leicht zu der Ansicht, dass nur die einfachere, dem Binaritätsgesetze unterworfene, von der Lebenskraft am wenigsten influencirte chemische Mischung durch eine Krystallgestalt bezeichnet sei, und dass es gerade starre organische Körper dieser Art sein möchten, welche künstlich hervorzubringen der Chemie gelingen kann. Daraus folgt aber, dass die absolut unkrystallinischen organischen Körper nur der zweiten, dritten oder überhaupt einer höhern Verbindungsstufe der zusammengesetzten Radicale angehören, und dass eben in der gänzlichen Amorphie derselben das Uebergewicht der Lebenskraft bei ihrer Entstehung, so wie damit die Gestaltung der belebten Natur repräsentirt sei. Lässt man diese Vorstellung als angemessen und richtig gelten, so bedarf es nicht weiter der willkührlichen Voraussetzung, dass die Amorphie dieser Körper lediglich abhängig sei von Zufälligkeiten, welche zu beseitigen bis jetzt nicht gelang.

Bei näherer Betrachtung der äusseren Formen der unkrystallinischen organischen Körper gewahrt man oftmals eine gewisse Regelmässigkeit, die man sich nicht wohl als blos von einwirkenden mechanischen Kräften abhängig, folglich nicht als rein zufällig denken kann. Die Form des eintrocknenden Eiweisses, des Blutkuchens, eines Harzes u. dgl. m. lässt sich

Digitized by Google

gewiss mit Recht als eine von der Natur der Körper selbst bedingte, also als eine *automorphe* Gestalt derselben ansehen. Diese Gleichförmigkeit in der Form der unkrystallinischen organischen Körper deutet auf eine Gesetzmässigkeit in ihrer Gestaltbildung, die jedoch noch leichter als die Krystallisation von aussen kommenden Störungen unterliegt. Sind diese Störungen möglichst beseitigt oder bleiben sich die äusseren Bedingungen zur Gestaltbildung gleich, so werden, lässt sich voraussetzen, die Formen der unkrystallinischen organischen Körper stets dieselben sein. Jenen Forderungen wird wohl am besten genügt, wenn man einen Tropfen der wässrigen, weingeistigen oder ätherischen Lösung der Körper von einer gewissen Concentration auf einer Glastafel theils an der Luft bei mittlerer Temperatur, theils bei etwas erhöhter Temperatur, etwa 50°, z. B. in einem erwärmten Stubenofen, verdampfen lässt. Auf dem Glase wird meistens ein mehr oder weniger kreisrunder Fleck oder eine Scheibe fester Substanz hinterbleiben, an welcher unter dem Mikroskope gewisse Eigenthümlichkeiten zu unterscheiden sein werden. Man bemerkt an der kreisrunden Scheibe entweder einen scharf abgeschnittenen oder einen unbestimmt begrenzten Rand. Bei dem einen Körper ist der Fleck durchaus gleichartig, bei dem andern tritt eine Verschiedenheit des Centrums und der Peripherie hervor. Bei einigen zeigen sich in der Scheibe Risse, die auch zu Spalten sich erweitern und zuweilen eine merkwürdige Regelmässigkeit annehmen. Auch andere Besonderheiten treten an diesen Rückständen hervor und dürften als eben so viele specifische Merkmale derselben zu betrachten sein.

Meine Beobachtungen reichen nicht weit genug, um sagen zu können, welchen Nutzen man ziehen wird aus einer sorgfältigen Beachtung der eigenthümlichen Gestaltung unkrystallinischer organischer Körper. In einigen Fällen aber scheint mir der Werth davon nicht zweifelhaft. Lässt man z. B. einen Tropfen einer mässig concentrirten wässrigen Lösung des *arabischen Gummi* auf einer Glastafel freiwillig eintrocknen, so hinterbleibt ein völlig farbloser durchsichtiger kreisrunder Fleck, der auch bei einer 200fachen Vergrösserung vollkommen gleichartig erscheint. Man kann ihn fast nur an dem scharf abgeschnittenen Rande erkennen und von dem Glase selbst unterscheiden. Eine Lösung der *Hausenblase* in ganz schwachem

Digitized by Google

Weingeist und des *Blutfaserstoffes* in verdünnter Essigsäure hinterlassen ganz gleiche farblose einförmige Rückstände. — Eine wässrige Lösung des orientalischen *Kino* hinterlässt dagegen einen braunen, unter dem Mikroskope undurchsichtigen Fleck, der am Rande stärker ist als in der Mitte. Es zeigen sich darin, besonders am Rande, einzelne unzusammenhängende Risse, welche, nur zuweilen zu Spalten sich erweiternd, dreiarmige Sterne bilden, deren Arme unter 120° gegen einander gerichtet sind; oder es ist auf die Mitte einer etwas gekrümmten Linie eine dritte von der halben Länge der erstern unter fast 90° gerichtet. Wo die Risse in Spalten übergehen, biegen sich die drei Linien so aus einander, dass sie eine Oeffnung von dem Ansehen eines Blutegelbisses darstellen. Man kann sich vorstellen, dass die Oeffnung entstehe durch das Zusammentreten der Scheitel von drei Hyperbeln. — Lässt man eine weingeistige Lösung des *Jalappenharzes* auf der Glastafel freiwillig verdunsten, so bildet sich eine farblos durchsichtige runde Scheibe mit ausgeschweiftem, aber doch scharf begrenztem durchsichtigem Rande. Sie ist ohne bestimmten Mittelpunct und ganz angefüllt mit kreisrunden durchsichtigen Bläschen, die zum Theil in einander verflösst sind und zuweilen im Centrum einen dunkeln Punct zeigen. — Anders erscheint der Rückstand von einer alkoholischen Lösung des *Colophonium*, dessen Peripherie nur durch isolirte kreisrunde Bläschen bezeichnet ist. Nach der Mitte des Fleckes zu sind die Bläschen so klein und liegen so dicht neben einander, dass sie das Sehfeld verdunkeln. Man bemerkt daran eine lineare Reihung, und dieser Ablagerung des Harzes kann man es zuschreiben, dass der mittlere Theil des Fleckes unter dem Mikroskope dunkelblau erscheint. — Lässt man eine gemischte Lösung des Jalappen- und Fichtenharzes verdampfen, so zeigt sich der Rückstand von einer Beschaffenheit, die theils dem erstern, theils dem letztern Harze zukommt, namentlich ist der Rand des Fleckes durch dicht neben einander gelagerte Bläschen begrenzt. Es wäre vielleicht möglich, eine Beimischung von Colophonium im Jalappenharze auf diese Weise zu entdecken, wenn man nämlich eine Gleichförmigkeit in der Stärke des Weingeistes und der Lösung beobachtete.

Die unter den angeführten Voraussetzungen eintretende Gleichförmigkeit in der besondern Gestaltung mancher unkry-

Digitized by Google

stallinischer organischer Körper glaube ich daher als eine Eigenthümlichkeit derselben, die der Beachtung wohl werth ist, ansehen zu können. Sie dürfte vielleicht mit Idiomorphie oder Automorphie der unkrystallinischen organischen Körper zu bezeichnen sein; ich will sie jedoch lieber die *Idiotypie* der amorphen Körper nennen, im Gegensatze zu der *Syntypie* derselben. Als *syntypisch-amorph* wären aber alle unkrystallinischen organischen Körper anzusehen, welche, wie das Gummi und Glutin, beim Verdunsten ihrer Lösungen auf der Glastafel als völlig gleichartige, durch keine auffälligen Merkmale in ihrer Form von einander zu unterscheidende Rückstände hinterbleiben. Die Unterscheidung und Eintheilung der amorphen organischen Körper in *idiotypisch-* und *syntypisch-amorphe* wird um so weniger widersprechend befunden werden, als der Ausdruck Amorphie der Körper doch nur den Gegensatz der Krystallisation derselben betrifft.

Zwei ausgezeichnet *idiotypisch-amorphe* Körper sind nun die Huminsäure und Eichengerbsäure, über deren eigenthümliche Formen, namentlich der ersteren, zwar schon in der „*Charakteristik der organischen Säuren*" gehandelt worden ist, worüber ich jedoch hier in etwas grösserer Ausführlichkeit meine durch neue Versuche zum Theil noch erweiterten Beobachtungen mitzutheilen mir erlauben will.

Huminsäure. — Die neueren gründlichen Untersuchungen von Mulder haben die Ansicht von der Existenz mehrerer Arten von Humus und Humussäure vollkommen gerechtfertigt und fester begründet. Gleichwohl glaube ich die aus dem ächten und wahren Pechtorf aus den Mooren Norddeutschlands, namentlich in der Umgegend von Hannover, durch schwache alkalische Lauge ausziehbare Huminsäure noch fortwährend für eine eigenthümliche und ungemengte Substanz ansehen zu müssen. Diese *Torfhuminsäure* habe ich in der vorhin erwähnten „*Charakteristik*" als Typus der Gattung Huminsäure genau charakterisirt. — Sie ist durchaus amorph, aber merkwürdig scheint mir ihre Tendenz zur Bildung regelmässiger, durch bestimmte krumme Linien bezeichneter Gestalten. Lässt man einen Tropfen der mit *heissem Wasser* bereiteten Lösung des Huminsäurehydrats auf einer Glastafel langsam verdampfen, so hinterbleibt eine bräunliche durchsichtige gummiartige, entweder ganz gleich-

Digitized by Google

förmige oder, bei etwas beschleunigter Verdampfung, aus concentrischen kreisrunden Lagen bestehende amorphe Masse. In dieser zeigen sich unter dem Mikroskope nur unregelmässige Risse. Erfolgt die Verdampfung aber rasch, z. B. auf einer erwärmten Eisenplatte oder in einem geheizten Stubenofen, so bilden sich auf dem kreisrunden Flecke der Huminsäure noch concentrisch-strahlige Auswüchse, die ganz das Ansehen einer Vegetation oder auch einer Meduse haben. Dieses Gebilde ist constant, obgleich bald mehr, bald weniger vollkommen entwickelt, je nach der Concentration der Lösung, nach ihrer Quantität und dem Temperaturgrade von etwa 50°. In ihrer Peripherie zeigt die Scheibe nämlich die stärkste Lage von Huminsäure. Der peripherischen Lage folgen nach dem Centrum der Scheibe zu schwächere und zuletzt vollkommen zirkelrunde Lagen der Huminsäure, bis die innerste meistens wieder stärker erscheint und einen fast ganz leeren Kreis als das Centrum der Scheibe einschliesst. Von der innersten Lage nun gehen Radien aus, die, über die übrigen Lagen hinweg, manchmal bis in die Peripherie hineinreichen und sich hier auch wohl in Knöpfen von der Gestalt der Blattknospen endigen. Die Radien müssen in Folge der Anhäufung von Wärme gegen das Ende der Verdampfung plötzlich über die bereits trocken gewordene Unterlage von Huminsäure hinweg geschoben worden sein. Sie erscheinen unter dem Mikroskope finger- oder handförmig, oft dichotomisch, immer vollkommen regelmässig gegliedert. Die Gliederung ist durch völlig gleichmässige elliptische Querrisse der Strahlen bewirkt. Die Risse sind unter einem spitzen Winkel gegen die Peripherie der Scheibe gestellt, weshalb sie auch das Licht nicht durchlassen. Aus ihrer Richtung folgt auch, dass die Radien als Flüssigkeitsstrahlen aus dem Mittelpuncte des austrocknenden Fleckes hervorschossen und auf ihrem Wege zur Peripherie der Scheibe Huminsäure zurückliessen. In den knospenförmigen Endpuncten, so wie auch in der Gliederung der Strahlen, zeigen sich bei starker Vergrösserung kleine körnerartige Puncte, die sich fast wie die Knöpfe des Schimmels ausnehmen. — Trocknet das feuchte Hydrat der Huminsäure, das ich, seiner Löslichkeit in Wasser wegen, als *b Huminsäure* unterscheide, ein, so bildet die Huminsäure unregelmässige Stücke. Indessen unter günstigen Umständen, z. B. wenn das Eintrock-

nen auf einem ausgebreiteten Filter oder nach Anrühren mit Wasser auf einer Glastafel erfolgt, zeigt die trockne Huminsäure eine ziemlich regelmässige Absonderung.

Die dunkelbraune Lösung der [b]Huminsäure in Weingeist hinterlässt beim Verdampfen die Huminsäure in ganz anderer, aber nicht minder charakteristischer Form. Erfolgt das Verdampfen einer grössern Menge der Lösung langsam, z. B. in einer flachen Schale, so hinterbleibt die Huminsäure als eine pechschwarze, stark glänzende amorphe Masse in vielen einzelnen abgesonderten abblätternden Stücken. Die Hauptabsonderungsebenen sind parabolisch und hyperbolisch. — Verdampft ein Tropfen der Lösung auf einer Glastafel freiwillig und langsam an der Luft, so hinterbleibt ein mehr oder weniger kreisrunder durchsichtiger Fleck von brauner Farbe, der aber am Rande viel schwächer gefärbt ist als in der Mitte. Hier hat sich offenbar die Huminsäure angehäuft, ohne jedoch einen Centralpunct oder verschiedene concentrische Lagen zu bilden. Bei hinreichender Vergrösserung erkennt man in der Mitte des Fleckes sich durchkreuzende Risse, die zum Theil übergehen in weite, auch dem unbewaffneten Auge leicht bemerkbare parabolische oder hyperbolische Spalten, deren Schenkel sich auskeilen. Bewirkt man aber eine schnelle Verdampfung dadurch, dass man die Glastafel in einen geheizten Stubenofen legt, so hinterbleibt ein durchsichtiger, unter dem Mikroskope aber nur durchscheinender, schön gezeichneter kreisförmiger Fleck. In demselben bemerkt man eine nur schwach gefärbte kleine Centralscheibe, worin sich feine Risse befinden, die sich durchkreuzen, aber wenig oder gar nicht zu Spalten erweitern. Der Rand der Centralscheibe ist nicht scharf abgeschnitten, sondern wird begrenzt durch die unteren, scharf gekrümmten Bogen der 60-, 70- und mehrzähligen keilförmigen Spalten, welche strahlenförmig gegen die Peripherie des kreisrunden Fleckes auslaufen, sich aber nur bis auf etwa die Hälfte des Halbdurchmessers erstrecken und als die Schenkel von Parabeln darstellen, deren Scheitel in der Centralscheibe liegen. Der peripherische Theil des Fleckes ist zum Theil nur feinrissig und enthält die dreiarmigen Sterne, welche oben beim Kino erwähnt wurden. Der äusserste peripherische Theil ist scharf begrenzt und bildet die dünnste Lage, ist daher am meisten durchscheinend. Der

Digitized by Google

Fleck auf der Glastafel im Ganzen macht bei flüchtiger Betrachtung den Eindruck mancher sternförmig krystallisirter Mineralien, wie z. B. des Wawellits.

Eichengerbsäure. — Diese Säure ist ohne alle Spur einer krystallinischen Bildung, und was über eine krystallinische Beschaffenheit derselben hin und wieder geäussert worden ist, muss ich für irrthümlich halten. Man erhält freilich durch Uebergiessen des Galläpfelpulvers, welches zuvor mit Aether unvollständig ausgezogen worden, mit sehr starkem Alkohol im Verdrängungsapparate einen dunkelbraunen Auszug, der bei langsamer Verdampfung, ausser Gerbsäure, auch eine nicht ganz geringe Menge krystallinischer Körner absetzt. Diese sind aber nichts Anderes als eine unreine Gallussäure oder Ellagallussäure, von welcher auch, wie ich gefunden habe, die nach Pelouze mit wasserhaltigem Aether aus Galläpfeln ausgezogene und gewaschene Eichengerbsäure vielleicht niemals vollkommen frei ist. Wenigstens habe ich selbst in der sehr sorgfältig dargestellten Gerbsäure eine Spur Gallussäure auf die Weise entdeckt, dass ich der frischen wässrigen Lösung der Gerbsäure eine hinreichende Menge frischer Hausenblaselösung und dann so viel *Kochsalzlösung* hinzufügte, bis die Flüssigkeit klar filtrirt und nun auf Gallussäure geprüft werden konnte. Die bekannte Ausfällung der Gerbsäure mit einem Stück frisch enthaarten Felles halte ich aus dem Grunde für ungenügend, weil kleine Mengen von Gallussäure durch einen Rückhalt von Kalk in dem Falle ebenfalls mit niedergeschlagen werden als huminsaurer Kalk und sich also der Entdeckung entziehen. Der Uebergang der *reinen* Gerbsäure in Gallussäure durch den blossen Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffes ist übrigens ganz unbedeutend und findet eigentlich nur *beim Schimmeln der wässrigen Lösung* statt. Dieser Umstand erinnert an die Bildung von Pilzen während der *weinigen Gährung.* Man kann eine mässig verdünnte wässrige Lösung der reinen Gerbsäure 10 Stunden lang in einer offenen Flasche gelinde kochen, ohne dass sich mehr als nur eine geringe Menge Gallussäure darin erzeugte, die auch nur mit Hülfe der angeführten Methode des Ausfällens der Gerbsäure mit Hausenblase und Chlornatrium darin nachgewiesen werden kann. Verdampft man die lange gekochte Lösung an der Luft bis zur Trockne, so hinterbleibt farblose amorphe

Digitized by Google

Gerbsäure, in welcher sich meistens mikroskopisch kleine Körner von Gallussäure entdecken lassen.

Verdampft ein Tropfen der frisch bereiteten *wässrigen* Lösung der reinen Eichengerbsäure auf einer Glastafel an der Luft, so hinterbleibt ein farbloser durchsichtiger Fleck einer vollkommen amorphen Substanz. Der Rand ist scharf begrenzt und nicht merklich dicker als das Innere der ganz gleichförmigen Scheibe. Der Fleck erscheint sehr rissig und, abgesehen von der Regelmässigkeit, ähnlich einem Spinnengewebe. Lange Risse sind durch kürzere Querrisse mit einander verbunden und dadurch entstehen Trapeze und unregelmässige Dreiecke. Die Linien sind aber keine geraden, sondern da, wo sie sich berühren, sind sie nach einer parabolischen Linie gekrümmt. Sie können daher als Schenkel einer Parabel angesehen werden. Am Rande der Scheibe erweitern sich die Risse zu *gleichweiten* Spalten, wodurch eben die grössere Dicke der abgelagerten Gerbsäure sich ankündigt, die hier zuweilen in trapezoïdischen Stücken abgesondert erscheint. Kleine eckigrunde Puncte treten in der homogenen Scheibe hie und da einzeln hervor. Entweder sind sie zufällig angehäufte Gerbsäure oder auch Gallussäure. Wird die Verdampfung auf der Glastafel durch Wärme beschleunigt, so sammelt sich im Centrum der Scheibe die Gerbsäure gewöhnlich in grösserer Menge an und bildet einen Hügel, welcher stark rissig und gelblich gefärbt ist. Von ihm aus gehen in ziemlich gleicher Entfernung von einander Risse zur Peripherie, welche durch gebogene Querrisse mit einander verbunden sind und durch diese so unterbrochen werden, dass die Strahlen auf den Bogen der Querrisse meistentheils sich fortsetzen. Die Scheibe erscheint deshalb ziemlich regelmässig und dicht gegittert. Die Gerbsäure springt auch leicht vom Glase ab und bildet trapezoïdische Stücke, gleich der Gerbsäure, die man erhält beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung in einer Schale unter dem Recipienten der Luftpumpe zur Entfernung des anhängenden Aethers. Sie erscheint dann, wie bekannt, als eine gelbliche, sehr rissige Masse, die sehr leicht zu Stücken zerbröckelt, an denen man nicht selten eine trapezische Form erkennen kann. — Die *weingeistige* Lösung der Eichengerbsäure hinterlässt auf der Glastafel einen Fleck, welcher dem von der wässrigen Lösung fast ganz gleich ist. Er

Digitized by Google

unterscheidet sich nur dadurch, dass die Risse sich fast sämmtlich zu Spalten erweitert haben. Deshalb blättert die trockne Gerbsäure auch sehr leicht ab. Befördert man die Verdampfung des Weingeistes durch Wärme, so läuft der Rand des Fleckes meistens stark aus. Der innere, grössere Theil desselben ist farblos durchsichtig und von sehr feinen langen Rissen durchzogen. Diese Risse bilden zuweilen grosse parabolische Linien, meistens gehen sie aber strahlenförmig von der Peripherie zum Mittelpuncte. Im Rande des Fleckes ist die Gerbsäure zu einer dicht gekräuselt rissigen Masse angehäuft, deren Risse zuweilen vollkommen schneckenförmig gewunden sind. Uebrigens zeigen sich auch in diesen Rückständen zuweilen eckigrundliche Körner.

Den speciellen Nutzen, den man von der Beachtung der Idiotypie der Eichengerbsäure und Huminsäure haben kann, werde ich darthun in einer folgenden Mittheilung über die Veränderungen, welche die wässrige Lösung der Gerbsäure freiwillig erleidet. Sollte man das Resultat auch für wenig bedeutend halten, so wird man doch geneigt sein, den mikroskopischen Untersuchungen überhaupt einen ausgedehntern Einfluss als bisher auf die chemische Untersuchung organischer Körper zu gestatten. Die idiotypische Gestaltung unkrystallinischer organischer Körper liesse sich wohl erklären aus dem Gleichgewicht zwischen der Cohäsionskraft, welche der linearen, und der Adhäsionskraft, welche der Flächenausdehnung entspräche, während man die Krystallisationskraft als die dritte körperliche Dimension in ihrem Vorwalten bezeichnen und in diesem Widerstreite der Kräfte eben die polarische Wirkung der Krystal*lisation* finden könnte. Indessen soll auf diese oder eine andere Vorstellung, die auf die Annahme von gewissen Kräften sich stützt, kein grösserer Werth gelegt werden, als solchen Ansichten überhaupt gebührt. Vielleicht führen aber diese Andeutungen zu der Ueberzeugung, dass die eigenthümlichen Gestaltungen mancher amorphen organischen Körper wohl verdienen, in den Kreis der Betrachtungen über „den immer noch nicht genug erforschten Krystallisationsprocess“ (vgl. *Glocker, Grundriss der Mineralogie S. 38*), vornämlich der organischen Körper, gezogen zu werden. Die Wichtigkeit der Krystallformen der letzteren ist gewiss nicht geringer als die der unorganischen Körper.

Digitized by Google

Darüber habe ich ein Mehreres zu sagen mir erlaubt in einer Abhandlung, welche in dies. Journ. Bd. XXIII. Heft 4 zugleich mit einer andern, die Krystallformen der wichtigeren stickstoffreien organischen Säuren betreffenden Untersuchung erschienen ist.

III.

Ueber die Metamorphose der Eichengerbsäure in ihrer wässrigen Lösung.

Von

H. WACKENRODER.

Die in Wasser aufgelöste Eichengerbsäure erleidet bekanntlich eine allmählige Veränderung. Diese ist aber, wie mich dünkt, nicht so regelmässig und einfach, wie man sie gegenwärtig anzusehen pflegt. Die Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure durch hinzutretenden Sauerstoff aus der Luft findet unter gewissen Umständen gar nicht leicht statt, während sie unter anderen Bedingungen bald eintritt und bis ganz zu Ende gleichmässig fortschreitet. Unter wieder anderen Verhältnissen entsteht aus der Gerbsäure nicht Gallussäure, sondern Huminsäure. Da der Grund dieser Abweichung nicht klar vorliegt, so will ich die Beobachtungen anführen, welche mich zu jener Annahme geführt haben.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Eichengerbsäure gegen Reagentien zum Behuf der Herausgabe der „*Charakteristik der organ. Säuren*“ glaube ich gefunden zu haben, dass auch die sehr sorgfältig mit Aether dargestellte Gerbsäure stets eine Spur Gallussäure enthalte. Zur Auffindung der Gallussäure habe ich mich der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Methode der Ausfällung der Gerbsäure mit Hausenblaselösung und Chlornatrium bedient. Seitdem ich mich aber mit der *Idiotypie* der Eichengerbsäure bekannt gemacht hatte, konnte ich auch das Mikroskop zu Hülfe nehmen, um die Veränderungen der Gerbsäure besser zu verfolgen, die sie in ihrer wässrigen Lösung beim Aufbewahren unter Zutritt der Luft erleidet.

Ich habe drei verschiedene Lösungen der von anhängendem Aether durch Wasser unter dem Recipienten der Luftpumpe

Digitized by Google

befreiten Gerbsäure 7 Monate lang, vom October bis Mai, in einem ungeheizten Zimmer ruhig stehen lassen und dann vor einiger Zeit untersucht.

Die *eine* dieser Lösungen war ziemlich stark und enthielt, als sie der Selbstentmischung überlassen wurde, fast 2 p.C. Gerbsäure aufgelöst. Sie war aber zuvor 12 Stunden lang in einer offenen Digerirflasche gekocht worden, während von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt wurde. Sie erlitt beim Kochen fast gar keine Veränderung. Ihre ursprüngliche schwach gelbe Farbe nahm nicht merklich zu, und nur eine kleine Menge von Gallussäure konnte nach der angeführten Fällungsmethode für die Gerbsäure darin entdeckt werden. Die Lösung blieb nun in einer halb damit angefüllten, gut verkorkten Flasche die bemerkte Zeit hindurch ruhig stehen. — Sie zeigte sich alsdann *fast gar nicht* verändert. Ihre weingelbe Farbe war dieselbe geblieben. Sie war noch völlig klar und nur einige graue runde Körper lagen auf dem Boden der Flasche, rührten aber offenbar her von dem grünlichen Schimmel, der sich am Korke der Flasche innerhalb derselben erzeugt hatte. Ein Tropfen der Flüssigkeit hinterliess bei langsamem Verdampfen auf einer Glasplatte einen durchsichtigen gleichartigen Fleck. In dem etwas stärkern Rande desselben zeigten sich unter dem Mikroskope die Risse, welche, wie ich glaube, die Gerbsäure auszeichnen und ihren idiotypen Charakter bilden. In dem gleichartigen Felde der Scheibe fanden sich aber auch längliche oder eckigrunde Körner zerstreut, als Zeichen der Gegenwart von Gallussäure, deren Menge grösser erschien als in dem Rückstande einer frischen Lösung der Gerbsäure. Bei der chemischen Prüfung der Flüssigkeit mit Hausenblaselösung entstand ein sehr starker weisser flockiger, in Salmiak unlöslicher Niederschlag von gerbsaurem Glutin, und der durch essigsaures Eisenoxyd hervorgebrachte schwarze flockige Niederschlag wurde von einem Uebermaasse des Fällungsmittels nicht wieder aufgelöst. Hieraus erhellt, dass die Gerbsäure sich unverändert erhalten hatte. Ingleichen zeigte dieses das schwefelsaure Chinin, welches einen copiösen, ganz *weissen* Niederschlag bewirkte. Auch wurde durch *überschüssiges* kohlensaures Ammoniak ein sehr starker weisser Niederschlag darin hervorgebracht, während die Flüssigkeit an ihrer Oberfläche bald braun wurde, woraus auf das

Digitized by Google

Vorhandensein einer nur *kleinen* Menge von Gallussäure geschlossen werden konnte. Das bessere und zuverlässige Mittel zur directen Prüfung der Gerbsäure auf Gallussäure, der *saure kohlensaure Kalk*, bewies durch die im Ganzen geringe blaue und nach Zusatz von Säuren schön rothe Färbung der Flüssigkeit ebenfalls, dass nur eine kleine Menge von Gallussäure, welche durch den Kalk in *Gallerythrosäure* übergeführt wird, der Gerbsäure beigemischt war. (Ueber die beiden letzteren Prüfungsmethoden wird das nächste Stück des *Archivs der Pharm.* Aufschluss geben.)

Die *zweite* der lange gestandenen Lösungen war stärker verdünnt als die erstere. Sie enthielt etwa $\frac{2}{3}$ p. C. Gerbsäure und war ebenfalls zuvor 8 Stunden lang unter Ersatz des Wassers gekocht worden. Sie hatte sich nur ein wenig gelblich dadurch gefärbt und wurde dann in einem nur mit Papier lose verstopften Glase hingestellt. — Sie erschien nach Verlauf der angegebenen Zeit ganz und gar *verändert*, indem sie eine schwarzbraune Farbe angenommen und einen starken Byssus abgesetzt hatte. In dünner Lage war sie mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig und ausserdem vollkommen klar. Beim Verdampfen auf der Glastafel hinterliess sie einen Fleck, der einen markirten braunen Rand, aber ein fast ganz farbloses Feld zeigte. Letzteres erschien bei der Vergrösserung ohne alle Risse, aber besäet mit einer Menge kleiner glänzender eckigrunder und länglicher, offenbar krystallinischer Körper, die nichts Anderes als Gallussäure sein konnten. Der Rand dagegen erschien braun, undurchsichtig und rissig. Die Risse aber waren nicht die der Gerbsäure, sondern es zeigten sich die der *Huminsäure* angehörenden Spalten, wenn gleich nicht vollkommen von der parabolischen Gestalt, wie sie die reine Torfhuminsäure darbietet. Die sich auskeilenden Schenkel der Parabeln waren der Mitte des Kreises zugewandt. Geprüft mit einer gestandenen wässrig-weingeistigen Lösung der Hausenblase, gab die Flüssigkeit durchaus keine Trübung. Mit einer *frischen* wässrigen Abkochung der Hausenblase entstand aber ein starker zähflockiger Niederschlag, der nicht von Weingeist, aber wohl von Essigsäure und von Salmiak aufgelöst wurde. Dieses Verhalten der Flüssigkeit zeigte die Anwesenheit von Huminsäure, aber die Abwesenheit der Gerbsäure bestimmt an (vgl. *Charakteristik der organ. Säuren*

Digitized by Google

S. 21). Die vollständige Verwandlung der Gerbsäure in Huminsäure nebst einer sehr geringen Menge von Gallussäure ging auch daraus hervor, dass essigsaures Eisenoxyd einen *dunkelbraunen* flockigen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbrachte. Weil es an einer hinlänglichen Menge dieser veränderten Gerbsäurelösung fehlte, so war es unmöglich, für die Gegenwart der Gallussäure in derselben einen noch mehr überzeugenden chemischen Beweis zu führen, als schon durch die dunkle Farbe des Niederschlages durch essigsaures Eisenoxyd geliefert worden. Durch Schütteln der Flüssigkeit mit gereinigter Knochenkohle oder mit Holzkohle nebst ein wenig Salzsäure wurde zwar, wie es von der Huminsäure zu erwarten war, diese sogleich, und zwar vollständig, gefällt; indessen konnte in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart von Gallussäure mittelst essigsauren Eisenoxyds nur zweifelhaft wahrgenommen werden. Ein Gegenversuch zeigte, dass nur sehr kleine Mengen von Gallussäure, welche sich in einer wässrigen Huminsäurelösung befinden, zugleich mit der Huminsäure durch Kohle vollständig niedergeschlagen werden. Deshalb kann die Gallussäure, die neben der Huminsäure in der Gerbsäurelösung entstanden war, nur unbedeutend gewesen sein, ungeachtet ihre Menge bei der Betrachtung durch das Mikroskop nicht gering erschien. Wäre mir bei der Anstellung dieser Prüfungen die ausgezeichnete Reaction des *sauren* kohlensauren Kalkes bekannt gewesen, so würde ich dadurch sehr leicht und bestimmt die Gallussäure haben nachweisen können. Erst nachgehends fand ich, dass die Huminsäurelösung durch Kochen mit jenem Kalksalze unverändert bleibt, sich aber bald nach dem Kochen *dunkelblau* oder auch wohl grünlich-blau färbt, von entstehendem *gallerythrosaurem* Kalk, wenn ihr zuvor nur ein Minimum von Gallussäure war hinzugefügt worden. — Uebrigens reagirte die Lösung der so metamorphosirten Gerbsäure schwach sauer und entwickelte mit Aetzkali eine nur zweifelhafte Spur von Ammoniak.

Eine *dritte* wässrige Lösung derselben Eichengerbsäure, von gleicher Concentration mit der vorhergehenden, war unter denselben Umständen dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen, vorher aber *nicht* gekocht worden. In dieser Abweichung nun scheint der Grund zu liegen, dass die Gerbsäure nicht in Hu-

Digitized by Google

minsäure, sondern, und zwar lediglich und vollständig, in *Gallussäure* übergegangen war, indem die Verdünnung der Lösung eine Metamorphose der Gerbsäure überhaupt zuliess. — Die ursprünglich ganz farblose Flüssigkeit hatte nach siebenmonatlichem Aufbewahren eine *weingelbe* Farbe angenommen, und, wenn gleich durchaus klar, enthielt sie doch einen starken Byssus am Boden des Gefässes abgesetzt. Bei langsamem Verdampfen eines Tropfens der klaren Flüssigkeit auf einer Glastafel hinterblieb ein Fleck, dessen Rand dem blossen Auge als ein gelblicher Wulst, dessen Feld aber fast leer erschien. Unter dem Mikroskope zeigte sich aber das letztere bedeckt mit wasserhellen, büschelförmig-strahligen Krystallen ohne gemeinsames Centrum, die sich jedoch grösser darstellten, wenn die Verdampfung der Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° erfolgt war. Der wulstige Rand des Fleckes bestand lediglich in einem Kranze büschelförmiger gelblicher Krystalle, welche derselben Grundform, nämlich einem *geraden rhombischen Prisma* angehörten, die der Gallussäure zukommt. Eine amorphe Substanz liess sich in dem Flecke gar nicht und nur dann an der äussersten Peripherie des Kreises bei starker Vergrösserung einigermaassen entdecken, wenn das Verdampfen mit Anwendung von Wärme beschleunigt worden. In diesem Falle waren die kranzförmig abgelagerten Krystalle auch sehr dicht und fast gerade neben einander gruppirt. Bei langsamer Verdampfung dagegen bildeten sich grössere, doch immer büschelförmig vereinigte Krystalle. Sie stellten sich dar als platte, ungleich sechsseitige Prismen, entstanden durch verticale Abstumpfung der beiden scharfen Seitenkanten der Grundform. Während aber die in einer Lösung sich frei bildenden Krystalle der Gallussäure in der Regel die horizontale Fläche der Grundform beibehalten, zeigten sich die auf der Glastafel gebildeten Krystalle anscheinend zugespitzt. Die Zuspitzungsflächen waren aber bei näherer Betrachtung nur zwei lang gezogene Abstumpfungsflächen der beiden stumpfen Ecken des geraden rhombischen Prisma's, die aber nicht immer eine vollkommene Zuschärfung bildeten, sondern häufig einen Rest der horizontalen Fläche der Grundform übrig gelassen hatten. Nicht selten hatte die eine Abstumpfungsfläche die andere so weit verdrängt, dass die platten Prismen nur *eine* schief angesetzte Endfläche, aufgesetzt

Digitized by Google

auf eine stumpfe Seitenkante der Grundform, zeigten. Die Prismen enthielten häufige Querrisse, die den Blätterdurchgang der Gallussäure rechtwinklig gegen die Hauptaxe der Grundform bezeichnen. Die grösseren Krystalle waren öfters nach den Querrissen in mehrere Stücke vollständig gespalten, unbeschadet ihrer eigenthümlichen Lage und Gruppirung. Es ist wohl erlaubt, diese durch *gerade* Linien bezeichneten Risse und Spalten der Krystalle einer ähnlichen Ursache zuzuschreiben, als aus welcher die idiotypisch-amorphen organischen Körper Risse und Spalten in *krummen* Linien zeigen. Uebrigens bestätigte auch die chemische Prüfung der Flüssigkeit vollkommen die Richtigkeit der mikroskopischen Untersuchung, welcher zufolge nur allein Gallussäure aus der Gerbsäure entstanden war. Eine frische wässrige Lösung der Hausenblase brachte nicht die mindeste Trübung in der Flüssigkeit hervor. Essigsaures Eisenoxyd, im Uebermaasse angewandt, löste den entstandenen schwarzblauen Niederschlag sogleich vollkommen klar wieder auf, und erst nach ein paar Tagen setzten sich aus der braunrothen Flüssigkeit braune Flocken von huminsaurem Eisenoxyd ab. Schwefelsaures Chinin machte die Flüssigkeit nur schwach opalisirend, und erst nach langem Stehen setzten sich bräunlich-weisse Flocken in sehr geringer Menge daraus ab. Da nun auch die wässrige Lösung der Huminsäure mit schwefelsaurem Chinin einen copiösen bräunlich-weissen Niederschlag hervorbringt, so ist anzunehmen, dass jene wenigen Flocken durch die Huminsäure bewirkt wurden, welche die Flüssigkeit gelblich färbte. Der kleinste Zusatz von Gerbsäure zu der Flüssigkeit bewirkte, dass durch das schwefelsaure Chinin sogleich eine flockige Trübung entstand. Mit *überschüssigem kohlensaurem Ammoniak* vermischt, blieb die Flüssigkeit vollkommen *klar*, auch bei mehrtägigem Stehen, während ein geringer Zusatz von Gerbsäure die Bildung weisser Flocken veranlasste. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde aber, dem Verhalten der Gallussäure völlig entsprechend, bald auf der Oberfläche *dunkelgrün* und später braun gefärbt. Ausserdem reagirte die Flüssigkeit stark sauer, und Kali entwickelte keine Spur von Ammoniak daraus. Sie hinterliess beim Verdampfen ¾ p.C. gelbliche Gallussäure, indem ihr ursprüngliches Volumen sich bei dem leichten Verschlusse der Flasche ungefähr bis zur Hälfte vermindert hatte.

Digitized by Google

— Ganz wie diese Lösung verhielt sich auch eine 2 Jahre alte wässrige Lösung der reinen Gallussäure.

Den Grund von dieser Abweichung in dem Verhalten der Eichengerbsäure, wenn sie in wässriger Lösung längere Zeit hindurch sich selbst überlassen bleibt, kann man theils in der Verschiedenheit der Concentration, theils in der Anwendung oder Nichtanwendung des Kochens der Lösung suchen. Die Ursache der verschiedenen Metamorphose der Gerbsäure wird aber damit noch nicht aufgefunden sein. Möglich wäre, dass während des Kochens der verdünnten Lösung die Gerbsäure ein Minimum von Ammoniak aus der Luft aufgenommen hätte, welches hinreichend war, die Verwandlung der aus der Gerbsäure sich bildenden Gallussäure in Huminsäure zu veranlassen.

IV.

Zur Geschichte der Gallussäure.

Von

ANTON LAROCQUE.

(Journ. de Pharm. Avril 1841. p. 197.)

Im Jahre 1780 entdeckte Scheele die Gallussäure, indem er Galläpfel der Fäulniss unterwarf. Er nahm an, dass die Säure in dieser Substanz fertig gebildet existire, und diese irrige Meinung wurde lange Zeit von den Chemikern getheilt. Erst in der neuesten Zeit hat Pelouze in seiner Abhandlung über die Gallussäure gezeigt, dass diese Säure in den Galläpfeln nicht existire und dass sie dagegen fast die Hälfte von ihrem Gewichte Gerbsäure enthielten. Nach Pelouze erzeugt die letztere Säure unter dem Einflusse des Sauerstoffes die Gallussäure, unter Entwickelung von Kohlensäure. Robiquet nahm Pelouze's Meinung hinsichtlich der Ursachen von der Bildung der Gallussäure nicht an, er glaubte vielmehr, dass diese Veränderung unter dem Einflusse eines Ferments erfolge. Wie dem auch sei, so hatte Robiquet keine genauen Versuche angestellt, um zu beweisen, dass die Sache auf diese Weise zugehe, und es war äusserst interessant, sich davon zu überzeugen, unter welchem Einflusse diese Umänderung stattfindet.

Digitized by Google

Schon seit langer Zeit hatte ich die Absicht, diese Untersuchung vorzunehmen, allein ich wagte es nicht, mich an einen Gegenstand zu machen, der von Pelouze mit so vielem Erfolge behandelt worden war. Ich zweifelte an meinen Kräften, als ich, aufgemuntert durch Personen, denen ich meine Ansichten mitgetheilt hatte, mich an's Werk machte. Ich hatte für mich die Meinung meines Lehrers Robiquet, und da ich überdiess die Galläpfel aus einem andern Gesichtspuncte untersuchen wollte, so entschied ich mich, die Untersuchungen anzustellen, mit dem Vorbehalte, dass ich sie nicht bekannt machen wollte, wenn sie nichts Interessantes darböten.

Folgendes ist übrigens der Gang, den ich dabei genommen habe. Ich theile diese Abhandlung in mehrere Theile. In dem ersten handle ich von der Einwirkung gewisser chemischer Körper beim Macériren der Galläpfel. Im zweiten untersuche ich, unter welchem Einflusse der Gerbstoff sich in Gallussäure umwandelt. Im dritten Theile endlich untersuche ich die Wirkung der Galläpfel auf eine Zuckerauflösung, so wie die Wirkung gewisser Fermente auf eine Gerbstoffauflösung.

Ich füge bei, dass ich mich des schwefelsauren Chinins bedient habe, um den Gerbstoff aus den Flüssigkeiten zu fällen. Das schwefelsaure Chinin fällt die Gerbsäure so genau wie möglich aus einer Auflösung. Wenigstens bildet sich bei Anwendung der Gallerte kein Niederschlag in einer mit dem Chininsalze behandelten Flüssigkeit. Ich erwähne hierbei noch, dass die von mir zum Sammeln der Niederschläge gebrauchten Filter alle mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen worden waren, so wie endlich, dass ich bei der Operation immer 5 Gr. durch 10 Gr. Wasser verdünnte Flüssigkeit gebrauchte, aus der ich den Gerbstoff durch einen Ueberschuss von schwefelsaurem Chinin fällte. Ich liess die Niederschläge sich immer bis zum folgenden Tage bilden, sammelte sie auf Filtern, wusch sie mit destillirtem Wasser, trocknete sie nachher und wog sie erst dann, wenn ich mich überzeugt hatte, dass sie durch Wärme nichts mehr verloren.

Erster Theil.

Untersuchung des Einflusses gewisser chemischer Agentien auf die Gallusgährung, ihr Verhältniss zur Weingährung und zur faulen Gährung.

Es fragt sich, ob es Körper giebt, welche die Gallusgährung oder die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure hindern oder verzögern. Es war sehr interessant, sich davon zu überzeugen, ob die Körper, welche die Weingährung oder die faule Gährung einige Zeit hindern oder verzögern, einige Wirkung auf die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure hätten.

Ich überzeugte mich durch mehrere Versuche, die ich anführen will, dass das Quecksilberoxyd, der Alkohol, die Salpeter-, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, das Brom, Terpentinöl, das Kreosot, die Oxalsäure, Essigsäure und Blausäure auf sie die bedeutendste Wirkung äussern. Zu denen, die eine geringere Wirkung haben, gehört das arseniksaure Natron und das Aetzsublimat. Der Campher endlich, so wie die Citronensäure und das rothe Schwefelquecksilber äussern keine Wirkung auf dieselbe. Dagegen scheint die Weinsteinsäure diese Gährung zu begünstigen.

Das bei der Operation befolgte Verfahren war folgendes. Die Versuche wurden den 25. September begonnen.

Ich brachte in 110 Gr. Wasser 20 Gr. gepulverte Galläpfel, stellte das Gefäss in ein Zimmer, wo die Temperatur von 10 — 15° wechselte, bereitete vier ähnliche Flüssigkeiten, und den 2. November fällte ich durch das Chininsalz aus jeder derselben 5 Gr. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

0,03 Centigr. gerbsaures Chinin aus zwei Flüssigkeiten, aus den beiden anderen erhielt ich 0,035 und 0,031 Mgr. gerbsaures Chinin. Diese aus einer als Typus dienenden Flüssigkeit erhaltenen Niederschläge werden mir zur Vergleichung mit denen der anderen Flüssigkeiten dienen.

Alkohol und Wasser.

Alkohol 50 Gr., Wasser 60 Gr., Galläpfel 20 Gr. Ich bereitete vier ähnliche Flüssigkeiten und erhielt folgende Gewichte: 0,45 Centigr., 0,47 Cgr., 0,46 Cgr., 0,46 Cgr. gerbsaures Chinin.

Digitized by Google

Wasser und Quecksilberoxyd.

Wasser 110 Gr., gepulverte Galläpfel 20 Gr., Quecksilberoxyd 1 Gr. Ich bereitete vier ähnliche Flüssigkeiten, bei denen ich folgende Bemerkungen machte. Das Quecksilberoxyd wurde nach einem mehrtägigen Zusammensein mit der Flüssigkeit braun. Ich wollte vermittelst einer Loupe die Anwesenheit des Metalles entdecken, es gelang mir aber nicht, Metallkügelchen aufzufinden. Ich hing an einem Faden ein Stück Quecksilberoxyd von mehreren Grammen in einem Galläpfelaufguss auf. Nach achttägigem Zusammensein nahm er eine chocoladenbraune Farbe an, welche bei einem längern Zusammensein zunahm. Das Innere dieses Oxyds besass eine röthlichbraune Farbe. Es fragt sich nun, ob sich aus den Galläpfeln ein desoxydirendes Gas entwickelte und ob dieses Gas ein Kohlenwasserstoff oder reiner Wasserstoff ist. Es war mir unmöglich, diess aufzufinden. In der That weiss man, dass der Wasserstoff im Entstehungsmoment in einer Flüssigkeit gewisse Metalloxyde reducirt. So wird es Eisen z. B. sehr schnell. Ich selbst hatte Gelegenheit, diese Bemerkung in der Charité beim Bleichen von Wäsche, welche Rostflecke enthielt, zu machen.

Man könnte mir einwenden, dass diese Reduction vielleicht vom Gerbstoffe herrührt. Um mich aber davon zu überzeugen, liess ich eine Auflösung von Gerbstoff anderthalb Monate lang mit Quecksilberoxyd zusammen, und es hatte nach dieser Zeit noch seine rothe Farbe. Sie rührte nicht mehr von dem Zusammensein dieses Oxyds mit Galläpfeln her, weil das in der Flüssigkeit aufgehängte braun wurde. Folgendes sind die Gewichte der aus diesen Flüssigkeiten erhaltenen Niederschläge: 0,64 Cgr., 0,65 Cgr., 0,65 Cgr., 0,63 Cgr. gerbsaures Chinin.

Arseniksaures Natron und Wasser.

Ich löste in 110 Gr. Wasser 1 Gr. krystallisirtes arseniksaures Natron auf und setzte zu der Auflösung 20 Gr. gepulverte Galläpfel. Ich bereitete vier ähnliche Flüssigkeiten und Folgendes sind die erhaltenen Resultate, wobei ich immer 5 Gr. Flüssigkeit anwandte: 0,25 Cgr., 0,23 Cgr., 0,27 Cgr., 0,24 Cgr. gerbsaures Chinin.

Digitized by Google

Quecksilberchlorid.

Ich löste in 110 Gr. Wasser 5 Decigr. Aetzsublimat auf. Ich setzte einige Tropfen Alkohol zu, um die Auflösung desselben zu erleichtern, und mengte zu der Flüssigkeit 20 Gr. Galläpfel. Vier auf diese Weise bereitete Flüssigkeiten gaben den 6. Nov. folgende Resultate: 0,17 Cgr., 0,17 Cgr., 0,17 Cgr., 0,16 Cgr. gerbsaures Chinin.

Den 16. Dec. stellte ich neue Versuche an, um mich von der Wirkung gewisser anderer Agentien auf die Gallusgährung zu überzeugen. Bei diesen neuen Versuchen nahm ich gleichfalls 110 Gr. Wasser und 20 Gr. gepulverte Galläpfel. Ich wandte bei der Operation immer 5 Gr. Flüssigkeit an. Ich traf bei diesen Versuchen dieselben Vorsichtsmaassregeln wie bei den vorigen. Ich brachte in 110 Gr. Wasser 20 Gr. Galläpfel. Drei Tage nachher fällte ich den Gerbstoff durch das Chininsalz aus 5 Gr. Flüssigkeit, wobei ich 60 Cgr. gerbsaures Chinin erhielt. Ich überzeugte mich dadurch, bis zu welchem Puncte die damit zusammengebrachten Körper dem Gange des Phänomens hinderlich waren. Nach 28tägigem Zusammensein fällte ich von Neuem den Gerbstoff aus 5 Gr. Flüssigkeit und erhielt nur 20 Cgr. gerbsaures Chinin. Die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure hatte daher $^2/_3$ betragen. Wir wollen sehen, ob wir aus folgenden, chemische Agentien enthaltenden Flüssigkeiten ähnliche Resultate erhalten. Aus der Flüssigkeit, worein ich 6 Tropfen Kreosot gebracht hatte, erhielt ich nach 28tägigem Zusammensein 0,35 Cgr. gerbsaures Chinin, aus der, welche 30 Tropfen Terpentinöl enthielt, 0,43 Cgr., die, worin sich 12 Tropfen Crotonöl befanden, gab 0,22 Cgr., die, welche 6 Decigr. Citronensäure enthielt, gab 0,20 Cgr., die, welche 6 Decigr. Weinsäure enthielt, gab 0,15 Cgr. gerbsaures Chinin.

Bei folgenden, mit den nämlichen Dosen bereiteten Flüssigkeiten (110 Gr. Wasser und 20 Gr. Galläpfel), zu denen ich, und zwar zu der ersten 20 Tropfen Holzessigsäure, zu der zweiten 12 Tropfen Schwefelsäure, zu der dritten 12 Tropfen Salpetersäure, zu der vierten 12 Tropfen Chlorwasserstoffsäure, zu der fünften 12 Tropfen Brom, zu der sechsten 12 Tropfen Blausäure zusetzte, erhielt ich folgende Resultate: die holzes-

Digitized by Google

sigsaure Flüssigkeit gab mir 0,35 Cgr. gerbsaures Chinin, die schwefelsaure Flüssigkeit 0,59 Cgr., die salpetersaure Flüssigkeit 0,55 Cgr., die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit 0,50 Cgr., die Bromflüssigkeit 0,45 Cgr., endlich die blausaure Flüssigkeit 0,35 Cgr.

Diese Resultate scheinen mir ziemlich merkwürdig zu sein. In der That wandelt sich in den Flüssigkeiten, worin kein Agens den Gang des Phänomens modificiren kann, der Gerbstoff fast vollständig in Gallussäure um, während in den die vorher angeführten Körper enthaltenden Flüssigkeiten der Gang der Gährung aufgehalten wurde und wenig Gallussäure sich bildete. Wenn es unter diesen Körpern einige giebt, welche nicht mit eben so viel Energie wie bei der Weingährung reagirt haben, so war vielleicht der Grund, dass sie in zu geringer Menge angewandt wurden oder dass eine Doppelzersetzung stattgefunden hatte, wie diess beim Quecksilberchlorid geschehen musste. Was das arseniksaure Natron betrifft, so weiss man zufolge den Versuchen von Quevenne, dass die arsenige Säure die Gährung des Zuckers nicht aufhält. Eben so kann man auch, zufolge der von diesem Salze auf die Gallusgährung geäusserten Einwirkung, schliessen, dass es nur auf den Gang des Phänomens sehr schwach einwirkt. Ich will weder an die Wirkung der Säuren noch an die des Alkohols erinnern. Diese Körper werden jeden Augenblick angewandt, um die faule Gährung oder die Weingährung aufzuhalten. Die Wirkung des Quecksilberoxyds auf die Weingährung ist wohl bekannt. Dieses Oxyd wurde in der That seit undenklichen Zeiten von den Burgundern angewandt, um die Weingährung in den Bottigen aufzuhalten. Dieses Oxyd scheint auch die Gallusgährung am kräftigsten zu hemmen.

Es fragt sich nun, welches Verhältniss zwischen diesen drei Arten von Gährung stattfindet. Auf jeden Fall findet dabei dasselbe Verhalten gegen dieselben Agentien statt. Auch glaube ich, dass es unmöglich ist, diese Arten von Gährung von einander zu trennen, denn bei der einen wie bei der andern findet Entwickelung von Gas, von Wärme, von Ferment, so wie Umwandlung eines Körpers in einen andern statt.

Ich behauptete, dass dabei ein Absatz von Ferment stattfindet. Wirklich findet man, wenn man vermittelst des Mi-

kroskopes ein Pulver von gelblich-weisser oder grauer Farbe untersucht, welches sich entweder in einem Galläpfelaufgusse oder in einem filtrirten Aufgusse absetzt, in diesem Absatze alle Eigenschaften des Bierferments. Indessen ist das Galläpfelferment kleiner, die Kügelchen sind blasser und in Gestalt von Gliedern einer Kette, sie haben im Durchmesser $^1/_{500}$ — $^1/_{200}$ Mm. Es setzen sich in diesen Flüssigkeiten auch eiweissstoffartige Flocken ab, welche sich unter dem Mikroskope in Gestalt von Strauchwerk zeigen, wovon Aeste ausgehen, die sich ziemlich weit verbreiten. Sie sind doppelzackig und enthalten viele schwarze Puncte.

Liebig glaubt, dass die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure, wenn man Galläpfel der Fäulniss aussetzt, ein Phänomen der Eremakausie ist.

Nach Liebig ist die Anwesenheit des Sauerstoffes und des Pflanzenfaserstoffes unerlässlich, um die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure zu bewirken. Ich werde Thatsachen anführen, welche beweisen, dass sich die Sache ganz anders verhält.

Zuerst will ich erwähnen, dass bei dieser Umwandlung nicht immer Fäulniss stattfindet. Ferner ist die Anwesenheit des Sauerstoffes nicht unerlässlich, um die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure zu bewirken. Diess ist eine in die Wissenschaft bereits aufgenommene Thatsache, deren Entdeckung wir Robiquet verdanken. Ich will gleichfalls einen von mir angestellten Versuch anführen, bei dem nur einige Luftblasen vorhanden waren, die ich nicht hatte entfernen können, und bei dem ich die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure erlangt habe. Es fragt sich endlich, wie man bei Annahme des Phänomens der Eremakausie die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure erklären soll, wenn man einen von allem Pflanzenfaserstoff durch Filtriren befreiten Galläpfelaufguss dem Luftzutritte aussetzt. Alle diese nach dem Phänomen der Eremakausie unerklärlichen Thatsachen lassen sich bei Annahme einer Gährung ganz natürlich erklären.

Ich habe gesagt, dass nicht immer Fäulniss dabei stattfand. Ich habe auch gesagt, dass ich bei Anwesenheit einer kaum merklichen Menge von Luft die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure erhalten habe. Folgender Versuch, den

Digitized by Google

ich 3mal wiederholt habe, wird das, was ich behauptet habe, beweisen.

Ich brachte in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel 10 Gr. durch Aether ausgezogene Galläpfel, 5 Gr. Gerbstoff und 123 Gr. Wasser. Die Flasche war ganz angefüllt, jedoch mit Ausnahme von einer oder zwei Luftblasen, welche sich darin befanden. Ich lutirte die Flasche, damit die Luft nicht zudringen konnte, und setzte sie so einen Monat einer von 6 — 10° wechselnden Temperatur aus. Während dieser ganzen Zeit zeigte sich keine Spur von Schimmel, weswegen man an keine Fäulniss denken kann. Ferner war aller Gerbstoff in Gallussäure umgewandelt. Auch muss ich die wichtige Bemerkung machen, dass sich kein Gas merklich entwickelte.

Es ist ganz einleuchtend, dass die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure nicht dem Phänomen der Eremakausie beigezählt werden kann, denn die Eremakausie unterscheidet sich nach Liebig von der Gährung dadurch, dass sie nicht ohne Zutritt der Luft stattfindet, die durch ihren Sauerstoff einwirkt. Da jedoch der Gerbstoff auch bei Anwesenheit einer geringen Menge von Luft sich in Gallussäure umwandelt, so ist es ganz einleuchtend, dass dabei ein anderes Agens als der Sauerstoff vorhanden ist, unter dessen Einflusse diese Umwandlung erfolgt. Denn ich sage es nochmals, dass das Phänomen der Eremakausie nur beim Zutritte einer grossen Menge von Luft, mit einem Worte, an freier Luft sich entwickeln kann und nicht in einem Gefässe, worin eine ganz geringe Menge Sauerstoffgas vorhanden ist.

Ausserdem hat Robiquet angegeben, dass er Gallussäure aus den Galläpfeln ohne Fäulniss derselben und ohne ihr Zusammentreffen mit Luft erhalten habe. Endlich will ich noch folgende Thatsache anführen, welche mir am schlagendsten dagegen zu sprechen scheint, das Phänomen der Eremakausie auf die Bildung der Gallussäure anzuwenden. Wenn man einen filtrirten Galläpfelaufguss dem Zutritte der Luft aussetzt, so setzt er nach einer gewissen Zeit Gallussäure ab. Gewiss wirkt in diesem Falle nicht der Pflanzenfaserstoff, sondern das Ferment, welches sich nach einem mehrtägigen Zusammensein mit der Luft absetzt, bewirkt diese Umwandlung.

Digitized by Google

Zweiter Theil.

Kann sich der Gerbstoff unter mehrfachen Einflüssen in Gallussäure umwandeln?

Der Gerbstoff kann unter mehrfachen Einflüssen sich in Gallussäure umwandeln, denn aus Pelouze's Versuchen geht hervor, dass eine Auflösung von Gerbstoff unter dem Einflusse des Sauerstoffes sich unter Entwickelung von Kohlensäure in Gallussäure umwandelt. Diese Umwandlung erfolgt jedoch nicht in einem sehr kurzen Zeitraume, denn nach Robiquet findet diese Veränderung erst nach einem mehrmonatlichen Zusammensein statt, und auch fast nur die Hälfte des Gerbstoffes erleidet diese Umwandlung. Wenn es so langer Zeit bedarf, um diese Veränderung unter dem Einflusse des Sauerstoffes zu bewirken, so finden wir in den Galläpfeln einen Körper, welcher diese Umwandlung in einem weit kürzern Zeitraume bewirkt. Ich werde gleichfalls zeigen, dass eine ziemlich geringe Menge von Galläpfeln eine grosse Menge Gerbstoff in Gallussäure umwandeln kann. Folgende Versuche wurden von mir angestellt, um mich zu überzeugen, unter welchem Einflusse die Veränderung erfolgt. Ich will zuvor erwähnen, dass ich mich der durch Aether ausgezogenen Galläpfel als Ferment bedient habe. Ich brachte sie mit der Gerbstoffauflösung zusammen. Ich machte auch eine andere Auflösung von Gerbstoff, welche mir als Normal- oder Vergleichungsflüssigkeit diente.

Den 27. August 1840 nahm ich 10 Gr. durch Aether ausgezogene Galläpfel, 5 Gr. Gerbsäure und 110 Gr. Wasser. Die Normalflüssigkeit enthielt ebenfalls auf 110 Gr. Wasser 5 Gr. Gerbsäure. Ich liess diese mit einem durchlöcherten Papier bedeckten Flaschen bis zum 21. September stehen, und da ich mich zu dieser Zeit von dem Zustande der Flüssigkeiten überzeugen wollte, so nahm ich aus jeder derselben 1 Gr. und goss einen Ueberschuss von schwefelsaurem Chinin zu. Ich erhielt aus der Flüssigkeit, worin sich die Galläpfel befanden, keinen Niederschlag. Die Normalflüssigkeit gab dagegen einen reichlichen Niederschlag. Ich erwartete ein so gutes Resultat gar nicht. Ich stellte mehrere Versuche an und die folgenden bestätigten die angeführten. Man wird auch sehen, dass eine geringe Menge von Galläpfeln 15 Gr. Gerbstoff in Gallussäure umwandeln kann.

Digitized by Google

Den 23. Sept. brachte ich in eine Flasche mit weiter Mündung von 125 Gr. Rauminhalt 5 Gr. Gerbstoff, 5 Gr. durch Aether ausgezogene Galläpfel und 100 Gr. destillirtes Wasser und setzte diess bis zum 7. November dem Luftzutritte aus. In eine zweite Flasche setzte ich auf dieselbe Menge von Wasser und Galläpfeln 8 Gr. Gerbsäure, und endlich in eine dritte Flasche 15 Gr. Gerbsäure zu. Den 7. Nov. fällte ich die 5 Gr. Gerbstoff aus jeder dieser Flüssigkeiten und ich erhielt ganz gleiche Gewichte von gerbsaurem Chinin, nämlich 0,04 Cgr. Diese Versuche scheinen mir in der Hinsicht merkwürdig zu sein, weil bis auf 15 Gr. Gerbstoff unter dem Einflusse von 5 Gr. durch Aether ausgezogener Galläpfel in einer so kurzen Zeit sich in Gallussäure umwandeln. Endlich wurden noch zwei andere Versuche mit 5 Gr. Gerbstoff, 128 Gr. Wasser und 5 Gr. durch Aether ausgezogenen Galläpfeln angestellt und gaben mir nach einem einmonatlichen Zusammensein 0,04 Cgr. gerbsaures Chinin, während zwei andere, dieselben Dosen enthaltende Flüssigkeiten, nämlich 5 Gr. Gerbstoff und 128 Gr. Wasser, ohne Galläpfel mir 0,30 Cgr. gerbsaures Chinin gaben. Diese vier Flüssigkeiten waren denselben Tag bereitet und denselben Einflüssen ausgesetzt worden.

Wenn durch die Versuche Pelouze's nicht gezeigt worden wäre, dass die Gallussäure nicht fertig gebildet in den Galläpfeln existirt, so würden es die eben angeführten auf das Einleuchtendste darthun.

Dritter Theil.

Existirt in den Galläpfeln ein Ferment, welches fähig ist, den Zucker in Alkohol umzuwandeln?

Viele Körper besitzen die Eigenschaft, den Zucker in Alkohol und Kohlensäure umzuwandeln. Die Bierhefe gehört zu den ausgezeichnetsten dieser Körper. Sie bewirkt in einer sehr kurzen Zeit bei einer angemessen hohen Temperatur die Umwandlung des Zuckers in Alkohol. Der Eiweissstoff, das Fibrin, der Käsestoff, das Muskelfleisch u. s. w. besitzen diese Eigenschaft in einem minder hohen Grade. Es giebt eine Substanz, die noch nicht als Ferment bezeichnet worden war und die doch diese Eigenschaft in einem ziemlich hohen Grade besitzt, ich

Digitized by Google

meine die Galläpfel. Ich hatte ungefähr 30 oder 40 Gr. Zucker in 300 Gr. Wasser und 20 bis 25 Gr. Galläpfel gebracht. Ich setzte das Gemenge einer Temperatur von 18—20° aus. Einige Zeit nachher war die Gährung völlig eingetreten, jedoch waren die Gasblasen, welche ich in ein mit Wasser angefülltes Gefäss leitete, während eines oder zweier Tage sehr zahlreich. Aber nach dieser Zeit fand eine Kohlensäureentwickelung mit Heftigkeit statt. Sie dauerte 12 oder 15 Tage. Ich liess die Flüssigkeit durch Leinwand gehen und destillirte sie. Ich erhielt bei der ersten Operation 125 Gr. Flüssigkeit von 12½°. Eine zweite Destillation gab mir 30 Gr. Alkohol von 17°.

Ich stellte einen andern Versuch mit durch Aether ausgezogenen Galläpfeln an, wobei fast dieselben Mengen wie beim vorigen angewandt wurden, und ich bemerkte, dass sie zwei Tage aufhörte, um nachher mit neuer Stärke wieder zu beginnen. Beachtungswerth schien mir hierbei der ganz verschiedene Geruch, welchen diese beiden Flüssigkeiten besassen. Die, welche unter dem Einflusse der durch Aether ausgezogenen Galläpfel die Gährung erlitten hatte, besass einen Essiggeruch, während die andere dagegen den Geruch von in Gährung befindlichen Substanzen, z. B. den Biergeruch, besass.

Gegen den November, zu einer Zeit, wo die Temperatur der Entwickelung der Gährung nicht günstig ist, stellte ich neue Versuche an, um mich zu überzeugen, ob die Veränderungen der Temperatur auf den Gang des Phänomens einen Einfluss hätten. Ich erhielt keine regelmässige Gährung. Ich konnte selbst nicht die Verwandlung des Zuckers in Alkohol bewirken, als ich das Gemenge bald einer starken Wärme, bald der Kälte unterwarf.

Ich habe mich auch überzeugt, dass die in Wasser eingerührten und einer Temperatur von 8—10° unter Null ausgesetzten Galläpfel während einer Zeit von mehr als 24 Stunden nicht die Eigenschaft verloren, die Gährung des Zuckers zu bewirken. Wärme hebt dagegen diese Eigenschaft wenigstens für eine gewisse Zeit auf. Ich hatte in 300 Gr. Wasser 20 Gr. Galläpfel und 30 Gr. Zucker gebracht. Ich erwärmte das Gemenge bis zu einer Temperatur von 40°, liess es erkalten und so nach einander mehrere Male, und ich erhielt keine Gährung. Ich tauchte eine in voller Gährung befindliche Flüssigkeit in Wasser

von 60° C., es entwickelte sich viel Kohlensäure. Ich nahm die Flasche aus dem warmen Wasser und sie gab mir nur noch sehr zweifelhafte Zeichen von Gährung.

Eine Temperatur von 18—20° schien mir am angemessensten zur Entwickelung der Gährung, so wie ein Gemenge von 1 Theil Galläpfeln, 4 Theilen Zucker und 7 Theilen Wasser. Jedoch beginnt die Gährung bei 10°, Anfangs schwach, nimmt sie zu, je nachdem die Temperatur sich 18 oder 20° nähert.

Da mir die Eigenschaft des Ferments der Galläpfel, Zucker in Alkohol umzuwandeln, bekannt war, so wollte ich mich überzeugen, ob das des Bieres den Gerbstoff in Gallussäure umwandelt. Ich brachte 5 Gr. Gerbstoff, 5 oder 6 Gr. Bierhefe und 300 Gr. Wasser in eine Flasche und setzte das Gemenge einer wechselnden Temperatur aus. 20 Tage nachher gab es mit der Auflösung des schwefelsauren Chinins einen schwachen Niederschlag. Ich setzte das Gefäss einer Temperatur von mehr als 30° vier Tage lang aus, und nach dieser Zeit äusserte die Flüssigkeit keine Wirkung auf die Auflösung des schwefelsauren Chinins. Ich filtrirte mit durch Chlorwasserstoffsäure gewaschenem Papier und erhielt einen schwärzlichen Rückstand von unerträglicher Bitterkeit, welcher eine sehr saure Reaction zeigte. Ich behandelte ihn mit Alkohol und thierischer Kohle, filtrirte und liess das Ganze verdunsten. Ich erhielt eine geringe Menge von Gallussäure in Gestalt von sternförmig gruppirten Nadeln.

Im December brachte ich neues Ferment mit Gerbstoff zusammen. Den 15. Januar war der ganze Gerbstoff noch nicht in Gallussäure umgewandelt. Dieser Unterschied in dem Resultate rührt davon her, dass ich nicht das beim ersten Versuche befolgte Operationsverfahren anwandte.

Wenn die Bierhefe den Gerbstoff nicht mit solcher Geschwindigkeit, als man erwarten sollte, in Gallussäure umwandelt, so verhält es sich mit dem Muskelfleische, dem Blute u. s. w. anders. Wirklich hatte ich in 180 Gr. Wasser 5 Gr. Gerbstoff und fast 60 Gr. Muskelfleisch gebracht. Ich hatte das Ganze einer Temperatur von 10 — 12° ausgesetzt und erhöhte später dieselbe auf 15—18°. Diese Flüssigkeit nahm einen geringen faulen Geruch an, und einen Monat nachher war sie ohne Wirkung sowohl auf das Chininsalz, als auch auf die Auf-

Digitized by Google

lösung der Gallerte. Die Flüssigkeit wurde nach dem Filtriren, dem Abdampfen bis zur Trockne und nach der Behandlung mit Alkohol und thierischer Kohle filtrirt und im Wasserbade bis zu $^3/_4$ abgedampft. Der Verdunstung überlassen, gab sie ein wenig dunkel braunroth gefärbte Krystalle von Gallussäure. Ich stellte einen andern Versuch mit verfaultem Blute an, und nach einem 12stündigen Beisammensein fällte die Flüssigkeit das Chininsalz nicht mehr. Ich konnte aus dieser Flüssigkeit keine Gallussäure erhalten, da der Ballon am Feuer zersprungen war.

Ich stellte einen andern Versuch mit in Fäulniss übergegangenem Fleische an. Ich liess es 1 oder 2 Stunden zusammen, fällte nachher 5 Gr. der Flüssigkeit und erhielt 0,35 Cgr. gerbsaures Chinin. Vier Tage nachher gab mir dieselbe Flüssigkeit nur 10 Cgr. und endlich nach 10tägigem Beisammensein fällte sie kaum die Chininauflösung. Ich filtrirte diese Flüssigkeit, dampfte sie im Wasserbade bis zur Trockne ab, behandelte sie nachher mit Alkohol und thierischer Kohle, filtrirte und liess sie verdunsten. Es blieb in der Schale eine geringe Menge einer röthlichen Substanz zurück, welche der Wirkung des Aethers unterworfen wurde, der nach dem Verdunsten geringe Mengen von Gallussäure zurückliess.

Bei diesem Versuche musste sich der Gerbstoff in andere Producte umwandeln oder eine Verbindung mit dem Fleische bilden, denn ich erhielt keine ziemlich bedeutende Menge von Gallussäure. Ich erhielt jedoch genug, um zu beweisen, dass sie nicht unter dem Einflusse des Sauerstoffes entstanden war.

Der Käsestoff besitzt auch die Eigenschaft, den Gerbstoff in Gallussäure umzuwandeln, jedoch geschieht es erst nach einem weit längern Zusammensein als bei dem Fleische.

Kurze Wiederholung der hauptsächlichsten Thatsachen.

1) Der Gerbstoff kann sich unter mehreren Einflüssen in Gallussäure umwandeln: erstens, wie Pelouze beobachtete, unter dem Einflusse des Sauerstoffes, nachher unter dem eines Ferments.

2) Gewisse chemische Körper hindern den Gerbstoff eine gewisse Zeit, sich in Gallussäure umzuwandeln.

3) Man darf diese Umwandlung nicht dem Phänomen der Eremakausie beimessen.

Digitized by Google

4) Das Ferment der Galläpfel wandelt den Zucker in Alkohol und Kohlensäure um, wie diess bei dem Fermente des Bieres der Fall ist.

5) Die Bierhefe, das Muskelfleisch und der Käsestoff wandeln den Gerbstoff in Gallussäure um.

6) Endlich ist bei der Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure die Menge des sich entwickelnden Gases kaum merklich.

V.

Ueber die Weingährung.

Von

THEODOR v. SAUSSURE.

(Bibliothèque univ. de Genève. No. 63. 1841. p. 180.)

Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob es nicht angemessen sei, den Einfluss der Luft bei der Weingährung ganz zu verhindern. Die Meinung, welche die Anwesenheit der Luft bei dieser Operation verlangt, kann sich zum Theil auf die Beobachtung von Gay-Lussac stützen, welcher bemerkte, dass der gegen Luftzutritt geschützte Most nicht das Vermögen zu gähren besitzt. Aber dieses Resultat hat für die gewöhnliche Praxis der Weinfabricanten keine Wichtigkeit, denn, um es zu beweisen, muss man Trauben unter eine mit Quecksilber angefüllte Glocke bringen, von ihnen die anhängende Luft entfernen, indem man durch sie mehrere Male Wasserstoffgas durchleitet, endlich den Saft unter dieser Glocke ohne Luftzutritt auspressen. Die Gährung tritt alsdann nicht ein oder wird sehr verzögert, ausser wenn einige Blasen von Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft hineingebracht werden.

Ich erhielt fast dasselbe Resultat, denn der Most, welcher nach Gay-Lussac's Verfahren in der Mitte des Octobers bereitet worden war, fing erst ohne Luftzutritt am Ende des folgenden Aprils zu gähren an.

Ich brachte Most, welcher unmittelbar nach dem Keltern der den Tag vorher gelesenen Trauben aus der Kelter genommen worden war, unter einem Recipienten der Luftpumpe in den leeren Raum. Die Flüssigkeit, der die Luft entzogen war,

Digitized by Google

wurde unter eine mit Quecksilber angefüllte Glocke, welche auf diesem Metalle stand, gebracht. Nach fünf Tagen hatte dieser Most sein zwölffaches Volumen Kohlensäure erzeugt. Er entwickelte im Ganzen sein 42faches Volumen bei 15° C. und 0,731 Mm. des Barometers.

Ich hatte zugleich unter einen mit Quecksilber angefüllten Recipienten dieselbe Menge Most mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas gebracht. Diese Flüssigkeit hatte beim Gähren nur ihr 40faches Volumen von Kohlensäure erzeugt.

Die ersten Wirkungen von dem Zusetzen des Sauerstoffgases zum Moste sind die, dass er dunkler wird und einen reichlichern Absatz giebt. Dieser Zusatz von Sauerstoff beschleunigt gewöhnlich die Gährung.

Die vorigen Operationen haben gezeigt, dass die ausserordentlich geringe Menge von Sauerstoffgas, die der Most während des Kelterns absorbiren konnte, hinreichend war, um die allergrösste Entwickelung von Kohlensäure oder Alkohol, welche dieser Most hervorbringen konnte, zu bewirken. Noch weitere Mengen von Sauerstoffgas, welche ich bei Versuchen, die ich nicht erwähne, zugesetzt habe, waren zum Nachtheile der Weingährung oder der Erzeugung von Kohlensäure *), die um so viel geringer wurde, als man das Sauerstoffgas in grösserer Menge zusetzte. Die Anwesenheit dieses letztern Gases kann in Bezug auf die Oberfläche und Dicke der Schicht des Mostes von der Art sein, dass die Weingährung des letztern nicht mehr eintreten kann. So konnten 2 Cb. C. Most, welche eine Schicht bildeten, die ungefähr 4 Mm. Dicke und 30 Mm. im Durchmesser hatte, mit 20 Cb. C. Sauerstoff nicht in Gährung gerathen, während eine ähnliche Schicht ohne Zusetzen von Sauerstoffgas eine bedeutende Entwickelung von Kohlensäure bewirkte.

Ich brachte 375 Gr. Most, welche aus der Kelter genommen worden waren, in einer mit einem Hahne versehenen Flasche in den luftleeren Raum. Ein gläserner luftleerer Ballon

*) Man muss bei diesen Angaben bedenken, dass der grösste Theil des zum Moste zugesetzten Sauerstoffgases sich mit seinem Kohlenstoffe verbindet, und dass er so Kohlensäure bildet, welche nicht zu der gehört, die sich durch die Weingährung gebildet hat.

(welcher 44 Liter fasste) wurde auf die vorige Flasche geschraubt. Die Gährung stellte sich so im luftleeren Raume ein.

Dieselbe Menge Most wurde in einen mit Luft angefüllten Ballon (von 44 Litern) gebracht, der durch einen Hahn verschlossen war. Während des Verlaufes der Gährung wurde sechsmal vermittelst eines andern luftleeren Ballons ein Theil der verdorbenen Luft entzogen und durch atmosphärische Luft ersetzt. Diese Entziehungen und dieses Ersetzen dauerten nur einige Augenblicke. Die Gährung erfolgte übrigens im verschlossenen Gefässe bei einer Temperatur von 16° C.

Nach Verlauf von 4 Wochen wurden die Flüssigkeiten der Destillation unterworfen. Die Menge von Alkohol, die sie gaben, wurde durch das Aräometer von Gay-Lussac bestimmt und betrug bei der im luftleeren Raume vorgenommenen Operation fast viermal so viel als bei der an der Luft angestellten. Diese Mengen verhielten sich zu einander wie 3,8 zu 1.

Der zu diesen Versuchen angewandte Most verhielt sich vor der Gährung gegen Reagentien etwas sauer, und diese Säure war durch 0,81 Gr. Ammoniak neutralisirt worden.

Diese saure Beschaffenheit wurde durch die Gährung im luftleeren Raume nicht vermehrt, denn die Menge des zum Sättigen der in dem luftleeren Raume gegohrenen Flüssigkeit angewandten Alkali's betrug nur 0,76 Gr. Dieser Unterschied in der sauren Beschaffenheit ist ohne Zweifel zu gering, als dass man ihn nicht einem Beobachtungsfehler beimessen könnte; er ist aber nicht unmöglich, wenn man mit Döbereiner annimmt, dass der Stickstoff des Ferments unter Erzeugung von Ammoniak verschwindet.

Die Säure der in dem Ballon bei Luftzutritt gegohrenen Flüssigkeit wurde durch $4\frac{1}{2}$ Gr. Ammoniak neutralisirt. Diese Resultate zeigen die Wichtigkeit der Luftausschliessung bei der geistigen Gährung, obwohl der Most wegen seiner grossen Oberfläche in diesem Ballon ohne Zweifel mehr saure Beschaffenheit angenommen hatte, als es bei den gewöhnlichen Verfahrungsarten in den Bottigen der Fall gewesen sein würde.

Die unter den Recipienten über Quecksilber erfolgten Gährungen haben mir gezeigt, dass, wenn die Entwickelung von Kohlensäure bereits begonnen hat, sie sehr langsam fortgeht, wenn der Most nur eine Temperatur von 0° hat. Chaptal

Digitized by Google

fand, dass bei den gewöhnlichen Verfahrungsarten in dem Bottige die Temperatur von 15° C. zur Gährung am angemessensten ist und dass die Operation über dieser Temperatur mit grösserer Heftigkeit erfolgt, wobei viel Alkohol verloren geht.

Ich brachte in zwei mit Quecksilber angefüllte Recipienten dieselben Mengen von Most, welche aus der Kelter genommen worden waren. Der eine wurde an einen Ort gesetzt, wo die Temperatur 15° C. betrug, der andere wurde in einen beständig bis zur Temperatur von 30° C. erwärmten Trockenofen gebracht. Die bei dem letztern eingetretene Gährung erforderte, ehe sie völlig aufhörte, fast dreimal weniger Zeit als die, welche bei 15° erfolgte. Die bei diesen beiden Operationen entwickelten Mengen von Kohlensäure waren nicht merklich verschieden, sie differirten höchstens nur um $^1/_{200}$. Ich führe diese Resultate an, weil sie mir anzuzeigen scheinen, dass die Gährungen, welche bei einer Temperatur zwischen 15 und 30° C. erfolgen, Producte liefern, welche dieselbe Menge von Alkohol enthalten, wenn man das Verdampfen und den Luftzutritt verhindert.

Ich habe behauptet, dass die Anwesenheit von Sauerstoffgas nothwendig ist (wenn man Gay-Lussac's Verfahren anwendet), um die Gährung des Mostes zu bewirken. Döbereiner hat angenommen, dass die Kohlensäure dieselbe Wirkung erzeugt. Meine Resultate widersprechen dieser Behauptung, denn nach dem Verfahren von Gay-Lussac erhaltener Most gohr nicht nur nicht nach 9 Monaten mit der Hälfte seines Volumens Kohlensäure, sondern er widerstand der Gährung auch, als ich zu dieser Zeit Sauerstoffgas zusetzte.

Kohlensäure, die von Natur oder durch Kunst dem unter Luftzutritt ausgepressten Moste beigemengt wurde, hindert die Gährung nicht, macht sie aber langsamer. Sie wird beschleunigt, wenn man das Gas entweder durch Schütteln der Flüssigkeit oder durch Verminderung des Luftdruckes austreibt. Diese Langsamkeit, welche der zuletzt bewirkten Erzeugung von Alkohol nicht schadet und die man bei Anwendung des Apparates der Demoiselle Gervais beobachten kann, darf daher seiner Annahme kein Hinderniss in den Weg legen. Man ist allgemein der Meinung gewesen, dass sein Hauptvortheil darin besteht, dass er die durch die Entwickelung von Kohlensäure in den gewöhnlichen Bottigen mit fortgerissenen Alkoholdämpfe

Digitized by Google

verdichtet. Gay-Lussac hat ohne Zweifel der allgemeinen Anwendung des Verfahrens der Demoiselle Gervais geschadet, indem er nach der Theorie zeigte, dass die Verdichtung der Alkoholdämpfe dabei unbedeutend sei, oder dass sie sich nicht auf den 200sten Theil des durch die Gährung gebildeten Branntweins belaufe. Aber die Erfahrung lieferte uns noch kein Resultat hinsichtlich der durch die Kohlensäure mit fortgerissenen Menge von Alkohol.

Ohne Zweifel bietet der Apparat der Demoiselle Gervais, wenn man seine Anwendung blos darauf beschränkt, während der Gährung die Luft gänzlich auszuschliessen, sehr grosse Vortheile vor den gewöhnlichen Bottigen dar und verdient daher den Beifall, den man ihm anfangs zollte. Ich habe hierbei nur die Erzeugung von Alkohol im Auge, denn man findet, dass nur die Weine, welche eine gewisse Menge von freier Säure enthalten, Bouquet besitzen, und bekanntlich sind die Weine, welche am reichsten an Alkohol sind, nicht immer am angenehmsten für den Geschmack. Aber diese Bemerkungen lassen sich hierauf nicht anwenden; denn aus den von Naville-Saladin in seinem Berichte an die Abtheilung für Ackerbau in dieser Hinsicht angeführten zahlreichen und wichtigen Resultaten geht die Vorzüglichkeit hervor, welche die durch den Apparat der Demoiselle Gervais erhaltenen Producte in jeder Hinsicht besitzen.

VI.

Ueber die Milchgährung.

Von

BOUTRON-CHARLARD und FRÉMY.

(Compt. rend. Avril 1841. p. 728.)

Wir haben uns vorgenommen, die Umstände zu erforschen, unter denen die Milchsäure entsteht, und die Natur der Agentien, durch welche ihre Bildung bewirkt wird, genau zu erkennen. Da die Versuche, von denen wir so eben Rechenschaft geben wollen, zeigen, dass das verschiedene Auftreten der Milchsäure von einer und derselben Kraft abhängig ist, die

Digitized by Google

mit der alkoholischen Gährung die grösste Aehnlichkeit hat, so haben wir ihr den Namen *Milchgährung* gegeben.

Es war nicht nur unser Zweck, ein Mittel aufzufinden, wie man sich nach Belieben einen Körper verschaffen könne, der gleiche Wichtigkeit in theoretischer Beziehung haben kann wie in seiner Anwendung auf die Medicin, sondern hauptsächlich beabsichtigten wir die nähere Bestimmung der Entstehungsweise einer Säure, welche mit der Aepfel-, Citronen- und Weinsteinsäure, über deren Bildung wir bis jetzt noch keine irgend bestimmte Angabe haben, eine hervorstechende Analogie darbietet.

Wir erinnern zunächst an die Arbeiten, die uns bei unseren Untersuchungen von Nutzen waren; wir citiren daher zuerst die von Thénard, welche die Einwirkung des Albumin auf Zucker zum Gegenstande haben, dann die Versuche der Herren Payen und Persoz über Diastase, die von Dubrunfaut über Gährung, wie auch die Bemerkungen, welche Liebig über denselben Gegenstand in seiner *organischen Chemie* veröffentlicht hat. Endlich haben wir unsere Versuche an diejenigen angeknüpft, welche einer von uns über Pektin und Pektinsäure angestellt hat, und die Untersuchungen, welche wir mit Hrn. Bussy zugleich über die Bereitung des flüchtigen Senföles publicirt haben.

Man weiss, dass die Milchsäure eine der wichtigsten in der organischen Chemie ist und dass sie sich bei sehr vielen Gelegenheiten bildet. Man trifft sie in fast allen Flüssigkeiten der thierischen Oekonomie, in den Gährungsproducten der vegetabilischen Säfte, in dem sauren Wasser der Stärkefabricanten und in der Milch, wenn man sie einige Tage der Luft aussetzt. Wir mussten nun die Entstehungsweise der Milchsäure in den eben angegebenen verschiedenen Fällen prüfen und zuerst die Natur des Stoffes erforschen, der in Milchsäure übergeht, dann auch die Eigenschaften des Ferments, welches die Umbildung bewerkstelligt. Wir haben gesehen, dass unter dem Einflusse gewisser animalischer Stoffe sich eine grosse Menge neutraler Substanzen in Milchsäure umändern können, und diese Umwandlung geschieht um so entschiedener, je weniger jene Substanzen geneigt sind, einer alkoholischen Gährung Raum zu

Digitized by Google

geben; wir wollen insbesondere des Pektins und des Milchzuckers Erwähnung thun.

Alle organischen Stoffe vegetabilischen oder animalischen Ursprunges sind im Stande, wenn man sie einige Zeit der Luft ausgesetzt hat, die neutralen Stoffe in Milchsäure umzuwandeln, und wir haben bemerkt, dass sie beim Durchgange durch verschiedene Grade der Zerstörung im Stande sind, diesen Zersetzungsgraden entsprechende Aenderungen hervorzurufen. Die Einwirkung eines Ferments hängt nun nicht blos von seiner eigenen Beschaffenheit ab, sondern auch von der Zersetzung, die es eben bewirkt. So kann z. B. die Diastase sogleich das Amidon in Dextrin und Zucker verwandeln und erst in der Folge zu Milchsäure machen, dann weiter in Alkohol und Kohlensäure umändern.

Nach diesen Angaben begreift man, dass beim Studium der Einwirkung eines animalischen Stoffes auf neutrale Körper man nothwendig die Zersetzung des Ferments hemmen muss, denn ohne diess würde man, statt das Resultat der Einwirkung von einem Ferment zu erhalten, nur die complicirten Producte einer Reihe von Fermenten gewinnen, deren jedes seine besonderen Eigenschaften hat. Um ein Beispiel zu geben, auf welches gestützt wir weiter gehen können, wollen wir anführen, dass eine Membrane, wenn man sie mit Zucker in Berührung bringt, denselben, wie Jeder weiss, in Milchsäure, Mannit und eine schleimige Materie, in Alkohol und Kohlensäure umwandeln kann; hemmt man aber die Modificationen, welche die Membrane zeigt, so erkennt man alsbald, dass die Producte, die wir aufgeführt haben, sich nicht in demselben Augenblicke bilden, sondern das Ergebniss einer successiven Umwandlung des thierischen Stoffes sind.

Zeigt nicht diese Erscheinung eine grosse Aehnlichkeit mit den Beobachtungen, welche Hr. Pelouze neuerdings über die Destillation organischer Stoffe gemacht hat? Man weiss nämlich, dass er beobachtete, es sei zur Erkenntniss der successiven Modificationen, denen ein organischer Stoff durch Destillation unterworfen wird, durchaus wichtig, den Hitzegrad in Anschlag zu bringen, dem man denselben ausgesetzt hat. Wir meinen, dass man auch bei dem Studium der Milchgährung die Modificationen des Ferments in Anschlag bringen muss, wenn

Digitized by Google

man nicht etwa in eben so complicirte Reactionen verfallen will, als die Destillation organischer Stoffe vor den Untersuchungen des Hrn. Pelouze zeigte. Aus den so von uns aufgestellten Grundsätzen geht hervor, dass man, um eine recht entschiedene Milchgährung zu erhalten, mit einem wenig veränderlichen Ferment arbeiten muss. Wir geben in unserem Berichte die Charaktere der Milchgährung und die wahre Rolle an, welche bei der Operation, die des Ferments Umänderungen bedingt, die atmosphärische Luft spielt, und kommen dann zu der Prüfung der verschiedenen Producte der Milchsäure. So haben wir z. B., um das Vorkommen der Milchsäure in den Flüssigkeiten des Magens zu erklären, gewisse neutrale Körper der Einwirkung von thierischen Stoffen ausgesetzt, die für gewöhnlich mit jenen in Berührung stehen, und haben gefunden, dass diejenigen, welche sich leicht umändern, einer complexen Gährung Raum geben, während die wenig veränderlichen Membranen die neutralen Stoffe in reine Milchsäure umändern können. Wir glauben, dass diese Thatsachen, welche von der Anwesenheit der Milchsäure bei der thierischen Oekonomie Rechenschaft geben können, werth sind, die Aufmerksamkeit der Physiologen zu fesseln.

Geben wir nun zur Untersuchung der Milchsäurebildung in den Pflanzen, so sehen wir, dass fast alle Stoffe von albuminöser Beschaffenheit, die man in den Pflanzen findet, sobald sie durch die Berührung mit der Luft eine Modification erlitten haben, im Stande sind, die neutralen Stoffe in Milchsäure umzuändern. Die bemerkenswertheste Umänderung dieser Art ist diejenige, welche die modificirte Diastase bei dem Dextrin hervorrufen kann. Setzt man nämlich gekeimte Gerste 2 oder 3 Tage lang einer feuchten Luft aus, so wird die darin enthaltene Diastase modificirt und kann das Dextrin in reine Milchsäure umwandeln. Sollte nicht diese Umwandlung bis zu einem gewissen Puncte das plötzliche Erscheinen der Säuren in den Früchten erklären, und könnte sie nicht eine der dunkelsten Erscheinungen der Pflanzenphysiologie aufhellen?

Eine erhöhte Temperatur kann die Einwirkung der thierischen Stoffe, welche die Milchgährung hervorrufen, lähmen, aber nicht ganz zerstören, denn wir haben bemerkt, dass diese Stoffe in vielen Fällen dieselbe Eigenschaft wieder annehmen

Digitized by Google

können. Diese Beobachtung scheint uns wichtig in Betreff der Folgen, die sie auf Zuckerfabrication haben kann, denn es ist bekannt, dass man neulich vorgeschlagen hat, das Rohr und die Runkelrüben zu trocknen, um den Zucker daraus in einer für die Arbeit günstigern Jahreszeit zu gewinnen. Bei der Untersuchung von getrocknetem Zuckerrohre und Runkelrüben fanden wir, dass sie oftmals eine grosse Menge Milchsäure enthielten, welche, wie allgemein bekannt, bei der Fabrication einen grossen Verlust bedingen kann.

Wir geben endlich zu der Aenderung über, welche die Milch zeigt, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, und wir zeigen, dass es der Käsestoff ist, der den Milchzucker in Milchsäure verwandelt, dass seine Einwirkung aufhört durch die Verbindung, die er mit der gebildeten Säure eingeht, und dass man ihn in Stand setzen kann, auf's Neue auf den Milchzucker einzuwirken, wenn man mit doppeltkohlensaurem Natron die Milchsäure sättigt, mit der er sich verbunden hatte. Wir haben so nicht blos allen in der Milch enthaltenen Milchzucker in Milchsäure umändern, sondern die Einwirkung auch auf hinzugeschütteten Milchzucker ausdehnen können.

Wir glauben, dass dieser Versuch von einer der wichtigsten Erzeugungen der Milchsäure Rechenschaft giebt, und fühlen uns geneigt zu der Annahme, dass Käsestoff das wirkliche Ferment des Milchzuckers ist, oder wenigstens, dass der Käsestoff für den Milchzucker das ist, was Bierhefe für den gewöhnlichen Zucker. Dieser Versuch gab uns das Mittel an die Hand, nach Belieben Milchsäure zu bereiten, und wir wollen in unserem Berichte genau beschreiben, welches Verfahren wir befolgt haben.

Wir meinen nun, dass die Versuche, deren Hauptergebniss wir eben vorgelegt haben, entschieden darthun, welches die Einflüsse seien, unter denen sich die Milchsäure bildet, und dass sie überdiess beweisen, dass diese Säure kein Product der complicirten Gährung ist, welcher man den Namen Schleimgährung gegeben hat, sondern dass sie das Erzeugniss einer besondern Gährung sei, welcher wir den Namen *Milchgährung* geben.

In einem zweiten Berichte hoffen wir zu beweisen, dass auch das Mannit Product einer eignen Gährung sei.

Digitized by Google

VII.

Ueber das Antimonoxyd.

Von

ADOLPH ROSE.

(Vom Herrn Verfasser mitgetheilt. Im Auszuge.)

Die neue preussische Pharmakopoe schreibt zur Bereitung des Antimonoxyds (*Stibium oxydatum griseum*, da es mit vielem Antimon verunreinigt und grau gefärbt ist) vor, 4 Unzen geschlämmtes Antimon mit 8 Unzen Salpetersäure, die mit 32 Unzen destillirten Wassers verdünnt sind, so lange, bis die Entwickelung von salpetriger Säure aufhört, bei 55 bis 60° R. zu digeriren, das erhaltene Pulver mit Wasser auszusüssen, dann mit Wasser, in dem eine halbe Unze kohlensauren Natrons aufgelöst ist, zu kochen und gut auszusüssen. Hiernach erhält man aber stets ein sehr mit metallischem Antimon verunreinigtes Oxyd.

Durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure erhält man ein sehr verschiedenes Präparat, je nachdem man viel oder wenig, eine starke oder schwache Salpetersäure anwendet, indem einerseits das Antimonoxyd mit metallischem Antimon, andererseits mit einer höheren Oxydationsstufe dieses Metalles verunreinigt ist. Bourson *) will gefunden haben, dass durch Zink aus Chlorantimon gefälltes Antimon durch Salpetersäure, concentrirte oder verdünnte, vollständig zu Antimonsäure oxydirt werde.

So leicht es nun ist, zu untersuchen, ob im Antimonoxyd metallisches Antimon enthalten ist, da man es nur in verdünnter Salzsäure aufzulösen braucht, wobei das Metall ungelöst zurückbleibt, so unzuverlässig sind die Methoden, die höheren Oxydationsstufen darin aufzufinden, das Antimonoxyd in Essigsäure oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, in der die höheren Oxydationsstufen ungelöst zurückbleiben oder beim Auflösen in der Wärme beim Erkalten pulverförmig sich ausscheiden sollen **).

Die folgende Methode, nach welcher ich auf verschiedene

---

*) D. Journ. Bd. XVII. S. 238.

**) Geiger's Pharmacie, neueste Ausgabe, S. 456.

Digitized by Google

Weise dargestelltes Antimonoxyd auf höhere Oxydationsstufen untersucht habe, gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass Antimonoxyd und Schwefelantimon ($\dot{S}b + 3S$) ohne Entwickelung von schwefliger Säure zu *Vitrum Antimonii* zusammenschmelzen, während die höheren Oxydationsstufen dabei zu Antimonoxyd reducirt werden und unter Entwickelung von schwefliger Säure mit dem unzersetzten Schwefelantimon ebenfalls *Vitrum Antimonii* geben. Ich mischte 15 Gran des fraglichen Oxyds mit 35 Gran Schwefelantimon, wie beide im Rothspiessglanzerz ($\ddot{S}b + 2\dddot{S}b$) enthalten sind, und that das Gemenge in eine Glasröhre, die auf der einen Seite mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden war, welche in ein Glas mit verdünntem Ammoniak mündete. Während des Schmelzens und etwas vorher wurde trockne Kohlensäure, aus Marmor durch Salpetersäure entwickelt, über das Gemenge geleitet, um den Zutritt der Luft zu verhindern. Dieses Verhältniss habe ich bei allen Reactionsversuchen angewandt.

Es bildeten sich, sowie das Gemenge erhitzt wurde, über dem Ammoniak starke weisse Nebel von Schwefelantimon, das nicht ganz feuerbeständig ist. Sowie die Masse zusammengeschmolzen war, wurde das Ammoniak untersucht.

Zu einem Theile derselben setzte ich Chlorwasserstoffsäure und darauf klares Schwefelwasserstoffwasser, wo durch die milchige Trübung von Schwefel die schweflige Säure angezeigt wurde. Zu einem andern Theile fügte ich eine verdünnte Schwefelsäure und eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu, die durch schweflige Säure sogleich entfärbt wurde. Zu anderen Theilen des Ammoniaks fügte ich Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure, wodurch bei Gegenwart von schwefliger Säure eine braune Färbung entsteht; doch gab letzteres nie so scharfe Resultate. Das übermangansaure Kali giebt vielleicht die kleinste Spur an; doch ist es nur dann zu gebrauchen, wenn keine anderen reducirenden Substanzen zugegen sind.

Ich überzeugte mich nun, dass reines Antimonoxyd, mit Schwefelantimon zusammengeschmolzen, keine schweflige Säure gab, während die höheren Oxydationsstufen des Antimons dabei beträchtliche Mengen derselben entwickelten. Ich fügte einer Mengung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, nach obigem

Digitized by Google

Verhältnisse, so viel antimonige Säure hinzu, dass $1\frac{1}{2}$ p.C. derselben im Antimonoxyd enthalten war, wobei nach dem Schmelzen Schwefelwasserstoffwasser und übermangansaures Kali unzweideutig die schweflige Säure anzeigten.

2 Drachmen fein gepulvertes Antimon wurden nun, nach der preuss. Pharmakopoe, mit einer halben Unze reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., die mit 2 Unzen destillirten Wassers verdünnt war, mehrere Stunden gelinde gekocht, filtrirt, mit kohlensaurem Natron behandelt und gut ausgesüsst, wodurch ich ein grauweisses Pulver, das, getrocknet, fast weiss war, erhielt. Beim Anrühren mit Wasser wurde es wieder grau und hinterliess beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure viel Antimon. Ich nahm darauf die doppelte Menge Salpetersäure und erhielt ein weisses Pulver, das nur wenig Antimon hinterliess. Beide so erhaltene Oxyde schmolzen ohne Entwickelung von schwefliger Säure mit Schwefelantimon zusammen. Es konnte aber hier die Probe nicht entscheidend sein, da metallisches Antimon zugegen war, und Antimon, Schwefelantimon und wenig antimonige Säure ohne Entwickelung von schwefliger Säure zusammenschmelzen. Ich trennte nun das metallische Antimon von den Oxyden durch Schlämmen, fand jetzt aber nur in dem Oxyde, zu dessen Bereitung die grössere Menge von Salpetersäure angewandt worden war, eine Spur von einer höhern Oxydationsstufe des Antimons.

Ich behandelte nun 2 Drachmen fein gepulvertes Antimon theils mit einer halben Unze, theils mit einer Unze Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und befreite das Oxyd von den salpetersauren Salzen. Beide Oxyde enthielten metallisches Antimon, nur in ungleicher Menge; als aber dieses von ihnen getrennt war, konnte in dem erstern keine höhere Oxydationsstufe des Antimons nachgewiesen werden, in dem andern konnte man sie aber bei weitem deutlicher bemerken als in dem frühern Falle, wo zur Bereitung des Oxyds dieselbe Menge von Salpetersäure, aber verdünnt, angewandt worden war.

Ich kochte nun 2 Drachmen fein gepulvertes Antimon mit 2 Unzen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., die vorher verdünnt worden war, wodurch ich ein weisses Pulver erhielt, das sich in Chlorwasserstoffsäure vollständig löste. Beim Schmelzen desselben mit Schwefelantimon erhielt ich viel schweflige Säure.

Digitized by Google

Ich muss hier noch erwähnen, dass alle Antimonoxyde, zu deren Bereitung Salpetersäure angewandt wurde, stets auf einen Gehalt derselben durch Schwefelsäure und Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul untersucht und nur dann angewandt wurden, wenn sie frei von Salpetersäure waren.

Das durch Glühen des Antimons in einem Tiegel nach Liebig dargestellte Oxyd, das nicht so leicht schmolz, entwickelte mit Schwefelantimon viel schweflige Säure, enthält also antimonige Säure.

Das bei dem Ausschmelzen des Schwefelantimons aus den Erzen sich in schönen Krystallen bildende Antimonoxyd erwies sich, nur wenn die Krystalle vom anhängenden Pulver gereinigt wurden, frei von jeder höhern Oxydationsstufe; eben so das in der Natur vorkommende Weissspiessglanzerz.

Den Antimonocker habe ich auf diese Weise nicht untersucht, da er stets Eisenoxyd enthält und deshalb beim Schmelzen mit Schwefelantimon schweflige Säure entwickeln muss.

Das aus Algarothpulver durch kohlensaures Natron dargestellte Antimonoxyd entwickelt keine schweflige Säure.

Es folgt hieraus, dass durch Behandlung des Antimons mit verdünnter Salpetersäure kein reines Antimonoxyd darzustellen ist; das nach der preuss. Pharmakopoe bereitete Oxyd ist stets mit Antimon verunreinigt, da die Menge der Salpetersäure um die Hälfte zu gering ist.

Die beste Bereitungsart ist die, dass man 1 Th. fein gepulvertes reines Schwefelantimon in $3\frac{1}{2}$ Th. rauchender Chlorwasserstoffsäure in einer Retorte auflöst und die klare Auflösung destillirt. Das zuerst Uebergehende stellt man bei Seite und fängt das Destillat besonders auf, sobald die übergehende Flüssigkeit durch Wasser milchig wird. Wenn bei mässiger Hitze nichts mehr übergeht, unterbricht man die Destillation, verdünnt das Destillat mit Wasser und zersetzt das ausgeschiedene Algarothpulver durch kohlensaures Natron. Durch Auswaschen befreit man das Antimonoxyd von den Natronsalzen.

Nur das reine Antimonoxyd und das Metall enthaltende schmelzen leicht; durch wenig antimonige Säure wird es schon schwerer schmelzbar und bei ungefähr 30 p. C. kann es auf der Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht mehr geschmolzen werden.

Bourson behauptet, wie angeführt, dass das durch Zink

Digitized by Google

aus Chlorantimon gefällte Antimon durch verdünnte Salpetersäure vollständig in Antimonsäure verwandelt werde; diess habe ich nicht gefunden. Selbst bei grossem Ueberschusse von Salpetersäure, die natürlich nicht zu concentrirt angewandt werden muss, erhielt ich noch stets ein Oxyd, das mit Weinstein Brechweinstein gab. Bourson's Angabe erschien schon deshalb verdächtig, weil aus dem so erhaltenen Oxyde Brechweinstein dargestellt worden ist und die höheren Oxydationsstufen des Antimons keine krystallisirbaren Verbindungen mit dem Weinstein geben. Ich habe jedesmal aus einem Theile des Antimonoxyds, ehe ich es mit Schwefelantimon zusammenschmolz, Brechweinstein dargestellt und so mich überzeugt, dass durch blosse Behandlung des fein zertheilten Antimons mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. ohne Abdampfen zur Trockne es nicht möglich ist, das Antimon ganz in antimonige Säure zu verwandeln; ich erhielt immer nur eine stark mit einer höhern Oxydationsstufe, wahrscheinlich mit antimoniger Säure, verunreinigtes Oxyd.

Kocht man Antimonsäurehydrat oder wasserfreie Antimonsäure anhaltend mit Weinstein, so löst derselbe von ersterem mehr auf als von letzterer; in beiden Fällen erhält man aber eine trübe durch's Filter gehende Flüssigkeit, die zu einer trüben gummiartigen Masse eintrocknet. Geglühte antimonige Säure löst sich, wie die geglühte Antimonsäure, nur schwierig beim Kochen mit Weinstein auf, dagegen das Hydrat derselben weit leichter, und trocknet in beiden Fällen die klar durch's Filter gehende Flüssigkeit zu einer gummiartigen, nicht krystallinischen Masse ein, wie diess H. Rose *) früher bemerkt hat.

Ich habe reines Antimonoxyd theils mit dem Hydrat der antimonigen Säure, theils mit dem der Antimonsäure gemengt und mit Weinstein anhaltend gekocht, wodurch ich durch das Filtriren im ersten Falle eine klare, im zweiten eine milchige Flüssigkeit erhielt, aus der sich der Brechweinstein in schönen Krystallen ausschied, während die Mutterlauge zu einer schwach gummiartigen Masse eintrocknete. Da nun alle die Antimonoxyde, die den Gehalt von einer höhern Oxydationsstufe an-

*) Poggend. Ann. Bd. XLVII. S. 339.

Digitized by Google

zeigten, mit Weinstein gekocht, klare Flüssigkeit gaben, deren Mutterlauge, nachdem sich aller Brechweinstein ausgeschieden hatte, zu einer mehr oder minder unkrystallinischen Masse eintrocknete, so ist diess wohl ein Beweis, dass das mit Salpetersäure bereitete Antimonoxyd mit antimoniger Säure und nicht mit Antimonsäure verunreinigt ist.

Auch spricht die Farbe des bei den Reactionen erhaltenen *Vitrum Antimonii* dafür, dass antimonige Säure darin enthalten ist, da das *Vitrum Antimonii*, das durch Zusammenschmelzen des Antimonoxyds, bei dessen Bereitung die grösste Menge von Salpetersäure angewandt war, mit Schwefelantimon entstand, beim Pulvern hätte röther sein müssen, wäre Antimonsäure im Oxyde enthalten gewesen.

Zur Bereitung des Brechweinsteins ist es gleich, ob das Antimonoxyd antimonige Säure enthält; auch wird derselbe jetzt wohl nie mehr aus dem Antimonoxyd, sondern nach der von Hrn. Wittstock verbesserten Vorschrift der englischen Pharmakopoe aus schwefelsaurem Antimonoxyd bereitet.

In den Doppelsalzen, die die Oxydationsstufen des Antimons mit anderen Basen und organischen Säuren bilden, braucht man nur dieselben durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen, das gefällte Oxyd mit kohlensaurem Natron und dann mit Wasser gut auszusüssen und nach dem Trocknen auf die beschriebene Weise mit Schwefelantimon zusammenzuschmelzen, um durch die Entwickelung von schwefliger Säure zu sehen, ob Antimonoxyd oder eine höhere Oxydationsstufe des Antimons in denselben enthalten war.

VIII.

Ueber eine neue Art, die käuflichen chlorsauren Salze zu prüfen.

Von

CHORON.

(Compt. rend. Avril 1841. p. 614.)

Bleioxyd, welches man in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre mit chlorsaurem Kali erhitzt, giebt braunes Bleisuperoxyd PbO_2, vermengt mit einer kleinen Quantität Men-

Digitized by Google

nige. Auf diese neue Reaction gründet sich die Probe, welche ich für chlorsaure Salze vorschlage. Sie würde darin bestehen, dass man langsam bis zum Schmelzen ein inniges Gemenge von Chlorat und Silberglätte in passender Proportion und bedeckt mit einer Schicht Kochsalz erhitzt, dass man dann die geschmolzene Masse mit verdünnter Salpetersäure behandelt, endlich das erhaltene braune Bleisuperoxyd auf dem Filter sammelt und mit dessen Hülfe die Menge des angewandten chlorsauren Salzes berechnet. Dieses rasche, wenig kostspielige Verfahren scheint mir genau genug, um in den Gewerben Anwendung zu finden.

IX.

Resultate der Untersuchung der bei Diarrhoea infantium excernirten Flüssigkeit etc.

Vom

Hofapotheker Prof. LANDERER in Athen.

a) Die erhaltene Flüssigkeit hatte eine gelbliche Farbe, einen faden säuerlichen Geruch und sehr bittern Geschmack. Durch's Erwärmen coagulirte dieselbe grösstentheils und entwickelte zu gleicher Zeit einen sehr säuerlichen Geruch. Spec. Gew. 1,038. 2 Unzen, zur Trockne verdampft, hinterliessen einen salzartigen Rückstand, welcher 17 Gr. wog und bestand aus:

phosphorsaurem Kalk	2,000
kohlensaurem Kalk	1,500
salzsaurem Kalk	1,500
salzsaurer Talkerde	2,450
salzsaurer Soda	2,430
schwefelsaurem Kalk	1,500
schwefelsaurer Soda	0,800
Gallenstoff (Gallenbitter)	
fettartiger Materie, in Aether löslich (Buttersäure)	
Extractivstoff, löslich in Wasser	3,0
Extractivstoff, löslich in Weingeist	1,00
freier Milchsäure freier Salzsäure	1.

Digitized by Google

b) Die Resultate einer zweiten Untersuchung bestanden in Folgendem:

Die durch 8 Stühle ausgeleerte Flüssigkeit betrug nur 2½ Unzen; dieselbe hatte ein spec. Gew. = 1,084, einen unangenehmen stinkenden aasähnlichen Geruch und süsslichen Geschmack. Sie reagirte nur sehr schwach auf Lakmustinctur, jedoch durch's Erwärmen entwickelte sich ein Geruch nach Essigsäure. 2 Unzen gaben 13 Gr. eines krümlichen, an der Luft feucht werdenden und zuletzt zerfliessenden Rückstandes, und in demselben fanden sich:

milchsaurer oder essigsaurer Kalk,
milchsaures oder essigsaures Natron,
freie Milchsäure,
Zucker,
Eiweissstoff,
Gallenbitter,
kohlensaurer Kalk,
phosphorsaurer Kalk,
schwefelsaure und
salzsaure Verbindungen.

NB. Was den Zuckergehalt betrifft, so bemerke ich, dass das Kind *Syrup. gummos.* zum Getränk erhalten.

In den *Faeces* eines dritten Kindes, welches vom Wechselfieber befallen wurde und einige Tage hindurch eine Mixtur aus *Chinin. sulphur.* etc. bekam, gesellte sich noch eine Diarrhoe, welche das Kind in 3 Tagen an den Rand des Grabes brachte. Gegen diese letztere hatte es nur *Aroow-Root* zum Getränk erhalten. Ich erhielt von dieser Flüssigkeit gegen 5 Unzen; dieselbe war sehr trübe, von unangenehmem Geruche und auffallendem bittrem Geschmacke, welcher mich sogleich auf die Aehnlichkeit mit der Bitterkeit des Chinins aufmerksam machte und welches ich auch darin mit aller Gewissheit auffand und daraus darstellte. Höchst wichtig war es mir auch, das Chinin in dem Harne desselben Kindes, welcher ebenfalls einen sehr bittern Geschmack hatte, aufgefunden zu haben.

Die Excremente enthielten:

freie Schwefelsäure,
freie Salzsäure,
freie Essigsäure oder Milchsäure,

Digitized by Google

salzsaures Natron,
Gallenbitter,
kohlensauren Kalk,
phosphorsauren Kalk,
Stärkemehl (wahrscheinlich vom *Aroow-Root)*,
eine fettartige Materie, durch Aether ausziehbar,
Eiweisstoff,
Extractivstoff, löslich in Wasser.

X.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. April 1841.

Ueber Fermentoleum quercus. Von Dr. Bley.
Chem. Notizen. Von Brandes.

Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig. Mai 1841.

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffes. Von J. Redtenbacher u. Justus Liebig.
Untersuchungen über das Atomgewicht etc. Von Dumas u. Stass.
Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von Liebig.

Dieselben. Juni 1841.

Ueber die Constitution der Aepfelsäure, ihre Salze und über das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur. Von R. Hagen.
Zusammensetzung des Anemonins. Von Fehling.
Ueber die Bernsteinunterschwefelsäure. Von Demselben.
Ueber Pseudo-Essigsäure (neue Säure, aus der Zersetzung der Weinsäure durch Gährung entstanden). *Von Nöllner.*
Ueber eine neue Construction der galv. Säule. Von R. Bunsen.
Ueber die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff. Von Völckel.
Ueber stickstoff- und schwefelhaltige Benzoylverbindungen. Von Laurent.
Ueber die Löslichkeit der Harnsäure. Von Lipowitz.
Ueber die Zersetzbarkeit der harnsauren Alkalien beim Glühen. Von Demselben.
Verhalten des Alloxans beim Sieden mit Wasser. Von Wöhler u. Liebig.
Ueber das Harmalin. Von Göbel.
Krystalle von künstl. schwefelsaurem Bleioxyd. Von Kuhlmann.

Digitized by Google

XI.

Untersuchungen über die wahre Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Von

DUMAS und BOUSSINGAULT.

(Compt. rend. Juin 1841. p. 1005.)

Die Kohlensäure, gekohlte Gase und zufällige Dünste abgerechnet, enthält die Atmosphäre Sauerstoff und Stickstoff in einem Verhältnisse, welches beinahe constant zu sein scheint.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Luft aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff bestehe, und erklärt sich dessen Unveränderlichkeit durch die Vermuthung, dass die Pflanzen mit ihren grünen Theilen unter dem Einflusse der Sonne alle Kohlensäure zersetzen, welche durch das Athmen der Thiere oder die Fäulniss organischer Körper entwickelt wird. So würde dann die Beständigkeit in der Zusammensetzung der Luft Maassstab und Beweis der schönsten Harmonie in der Natur darbieten, die, durch das Mittel der Atmosphäre die beiden organischen Reiche mit einander verbindend, sie so in eine gegenseitige Abhängigkeit bringen würde.

Indessen sind nicht alle Chemiker überzeugt, dass die Zusammensetzung der Luft constant sei, selbst davon nicht, dass die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff sei.

Einige unter ihnen, namentlich Prout, Döbereiner, Falkner und Thomson, betrachten das constante Verhältniss der Elemente in der Luft als eine so entschiedene Thatsache, dass sie die Luft als eine wirkliche chemische Verbindung aus 20 Vol. Sauerstoff und 80 Vol. Stickstoff betrachten. Die Ueberzeugung des gelehrten Professors in Glasgow in dieser Rücksicht steht selbst so fest, dass er, von dieser Voraussetzung ausgehend, die Dichtigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff bestimmt hat, welche zur Grundlage einer ganzen atomistischen Theorie gedient haben.

Für andere Chemiker, und zu diesen muss man vor Allen den berühmten Gründer der atomistischen Theorie, den ehrwürdigen Dalton rechnen, würde die Luft ein veränderliches Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff sein, reicher an Sauerstoff in den Regionen, welche wir bewohnen, deren Stickstoffgehalt

Digitized by Google

aber in dem Maasse vorwaltend werden würde, in welchem man sich in der Atmosphäre erhöhe. Dalton's Gründe sind scharfsinnig, sie tragen ganz den Charakter des mathematischen Beweises.

Es ist nämlich diese Meinung minder auf Versuche als auf Rechnung begründet, und diese hat auch, in etwas anderer Weise von Hrn. Babinet vorgetragen, denselben zu ähnlichen Resultaten geführt. Nach diesen Ansichten würde man, während zu Paris die Luft aus 21 Th. Sauerstoff und 79 Th. Stickstoff besteht, in verschiedenen Höhen folgende Zusammensezzungen antreffen:

	Sauerstoff in 100 Th. Luft.
0	21
2000 Meter	20,46
6000 —	19,42
10000 —	18,42.

Die Rechnungen der HHrn. Dalton u. Babinet sind bis jetzt nicht in Einklang mit den Resultaten der Versuche und besonders mit den Analysen, welche Gay-Lussac an der bei seiner merkwürdigen Luftfahrt aufgefangenen Luft anstellte, mit denen, welche einer von uns in Amerika auf bedeutenden Höhen unternahm, und endlich mit den zahlreichen Analysen, welche ein scharfsinniger und in seiner Genauigkeit bewährter Chemiker, Prof. Brunner in Bern, auf dem Gipfel des Faulhorns während eines längern Aufenthaltes für diesen Zweck ausgeführt hat.

Es giebt also Chemiker, welche nach ihren Versuchen die Luft ansehen, als sei sie aus 20 Sauerstoff und 80 Stickstoff gebildet und eine wirkliche chemische Verbindung, während andere sie als ein constantes Gemenge von 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff ansehen. Endlich kommen noch Physiker, welche wollen, dass ihre Zusammensetzung mit der Höhe variire.

Alle diese Ansichten geben keine sehr hohe Idee von dem Zutrauen, welches die gewöhnlich zur Luftanalyse angewandte Methode einflösst. Sie beweisen, dass Jeder in ihr genügende Ursachen eines Fehlers zu sehen glaubt, um es zu rechtfertigen, dass er auf die bekannten Analysen so wenig Gewicht legt.

Die Ungewissheit steigt noch, wenn man weiss, dass die Luftanalyse auf das Vollkommenste mit den von Berzelius

Digitized by Google

und Dulong angegebenen Dichtigkeiten des Sauerstoffes und Stickstoffes übereinstimmt, welche doch, wie man weiter unten sehen wird, offenbar ungenau sind.

So dürfen wir es also nicht blos als eine historische Bestätigung für wichtig halten, die Zusammensetzung der Luft einer neuen Prüfung zu unterwerfen, die genau genug sei, den Gelehrten Zutrauen einzuflössen. Zu der Rücksicht auf einen der letzten Wünsche, welchen Laplace in dieser Versammlung ausgesprochen hat und dessen Vollführung er der Academie an's Herz legte, ist nun noch ein wirkliches unabweisbares Interesse gekommen; denn die scharfsinnigsten Theorien der Wissenschaft scheinen bei dieser Frage über die Zusammensezzung der Luft in's Spiel zu kommen, an ihr zu scheitern und sich unter einander zu widersprechen. So haben für Prout und Thomson alle Gase Dichtigkeiten, die durch Multipla in ganzen Zahlen von der Dichtigkeit des Wasserstoffes ausgedrückt werden. Der Stickstoff ist 14mal schwerer als Wasserstoff, der Sauerstoff ist 16mal schwerer. Endlich finden sich Sauerstoff und Stickstoff in der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft genau in dem Verhältnisse von 1 zu 4 dem Volumen nach.

Da über alle drei Puncte derselbe Zweifel obwaltete, mussten wir Verfahrungsweisen anwenden, welche von den bis jetzt für die Dichtigkeit des Sauerstoffes oder des Stickstoffes angenommenen Zahlen entschieden unabhängig wären; wir mussten es sogar vermeiden, unsere Luftanalysen auf die Zusammensetzung irgend einer Verbindung zu stützen, die wir mit Hülfe der Luft gewonnen, denn dann hätte man sich auf vorherige analytische Angaben berufen müssen, und ohne eine Thatsache der Wissenschaft in Zweifel zu ziehen, hielten wir es doch für nöthig, uns von allen Bedingungen frei zu halten, die dem einen Puncte fremd wären, dessen Bestimmung wir beabsichtigten.

Alle diese Forderungen fanden wir in der Anwendung eines eben so leicht zu begreifenden als anzuwendenden Verfahrens erfüllt, welches nichts Neues darbietet als das Mittel, die Wägung der Gase statt der Messung anzuwenden. So glückte es uns, die Analyse der Luft anzustellen, indem wir den in ihr enthaltenen Sauerstoff und Stickstoff abwogen. Nachdem wir uns nämlich einen luftleeren Ballon verschafft hatten, setzten wir ihn in Verbindung mit einer Röhre, die wir mit metalli-

schem, durch Wasserstoff reducirtem Kupfer angefüllt und mit Hähnen so versehen hatten, dass auch sie luftleer gemacht werden konnte; übrigens war das Gewicht der Röhre genau bestimmt.

Als nun das Kupfer bis zum Rothglühen erhitzt war, öffneten wir die Hähne, durch welche die Luft eindringen muss, welche dann in die Röhre dringt, wo sie augenblicklich dem Metalle ihren Sauerstoff abgiebt. Nach einigen Minuten öffnet man den zweiten Hahn und den des Ballons, und das Stickstoffgas geht in den leeren Ballon. Nun bleiben die Hähne offen, die Luft strömt hinzu, und nach Maassgabe, wie sie in die Röhre tritt, verliert sie ihren Sauerstoff; es ist mithin reiner Stickstoff, was in den Ballon kommt. Wenn er voll oder beinahe voll ist, so schliesst man alle Hähne. Darnach wägt man Ballon und Röhre mit ihrem Stickstoff gesondert; dann wägt man sie wieder, nachdem man sie luftleer gemacht hat; der Unterschied dieser beiden Wägungen liefert das Gewicht des Stickstoffes. Was das Gewicht des Sauerstoffes anbetrifft, so wird dieses durch den Gewichtsüberschuss angegeben, welchen die Röhre mit dem Kupfer während der Dauer des Versuches angenommen hat. Wir wollen für jetzt nicht bei den Vorsichtsmaassregeln verweilen, welche wir bei Abwägung des mit Stickstoff gefüllten und des leeren Ballons anwandten, sie werden besser an ihrem Platze sein bei Erörterung der Mittel, welche wir anwandten, um die Dichtigkeiten des Sauerstoffes und Stickstoffes zu controliren.

Aber wir müssen erklären, worauf sich unsere Ueberzeugung stützt in Betreff der Grundlage unsers Verfahrens, d. h. der gänzlichen Absorption des Sauerstoffes aus der Luft, die durch die Röhre über das Kupfer streicht.

Es genügt, zu sehen, wie der Versuch sich darstellt, um ganz versichert über diesen Gegenstand zu sein. Die Luft wird nämlich augenblicklich bei ihrem Eintreten in die Röhre ihres Sauerstoffes beraubt. Das sich oxydirende Kupfer nimmt einen genau begrenzten Raum ein, und es findet sich selbst nach den am längsten währenden Versuchen die Oxydation auf 2 oder 3 Centimeter beschränkt. Beinahe der ganze Raum der Röhre enthält daher nach dem Versuche noch metallisches Kupfer, das noch seinen vollen Glanz besitzt und vortrefflich geeignet ist, die letzten Spuren Sauerstoff aufzunehmen.

Digitized by Google

Nichtsdestoweniger wollten wir uns auf diese Aeusserlichkeiten nicht berufen. Nachdem Alles wie gewöhnlich angeordnet war, verdreifachten wir die Schnelligkeit des Luftstromes in dem Apparate, und unter diesen ungünstigen Umständen versuchten wir, ob noch Sauerstoff übrig bliebe. Es war auch nicht die geringste Spur geblieben. Wir trieben nämlich die ganze Menge des Stickstoffes durch eine Röhre, welche eine farblose ammoniakalische Auflösung von Kupferchlorür enthielt, und wir konnten in dieser Flüssigkeit keinen Schein einer Färbung entdecken, und doch wird sie durch die kleinste Spur von Sauerstoff dunkelblau gefärbt.

Mit Hülfe dieses Verfahrens, in sehr grossem Maassstabe ausgeführt, haben alle unsere Versuche die von französischen Chemikern angenommene Zusammensetzung der Luft bestätigt, welche auf die schönen eudiometrischen Versuche gestützt ist, durch welche Humboldt und Gay-Lussac vor 35 Jahren die Zusammensetzung der Luft innerhalb der Grenzen der Sensibilität ihrer Instrumente auf ganz vorwurfsfreie Weise feststellten.

Wir wollen nicht alle unsere Analysen mittheilen, wir geben hier nur das Detail derer, die dann angestellt wurden, als die in der Ausführung der Methode erlangte Erfahrung uns erlaubte, eine Genauigkeit zu erreichen, die sie zu Vergleichungen befähigte. Und wir müssen es aussprechen, dass nach Maassgabe, wie wir die kleinen Ursachen von Irrthümern, welche wir anfangs übersehen hatten, beseitigten, die anscheinenden Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Luft verschwanden; die letztere zeigte sich immer beständiger, und wir kamen zu der bestimmten Einsicht, dass die Unterschiede, welche beim ersten Anfange der Zusammensetzung der Luft eigenthümlich schienen, Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind.

Die Luft, welche wir der Analyse unterwarfen, wurde durch Glasröhren gezogen, welche dieselbe im Garten meines Laboratoriums, nahe beim *Jardin des Plantes*, schöpften.

Wenn wir zu gleicher Zeit 2 Analysen machten, so endigten sich die beiden Zuleitungsröhren an derselben Stelle und nahmen folglich Luft aus ein und derselben Schicht.

Sechs Versuche, die je zwei zugleich angestellt wurden, gaben übersichtlich folgende Resultate:

Digitized by Google

		Kleiner Ballon.	Ballon von mittl. Grösse.	
27. April.	Sauerstoff	22,92	22,92	auf 100 Th. Luft
28. —	—	23,03	23,09	
29. —	—	23,03	23,04	
	Mittel	22,993	23,016.	

Nimmt man das Mittel aller sechs Versuche, so findet man:

Sauerstoff	23,010	oder 23
Stickstoff	76,990	oder 77
	100,000	100

als Zusammensetzung der Luft dem Gewichte nach und unter den Umständen, unter denen wir arbeiteten.

Bei einem Versuche, wo wir mit Luft arbeiteten, die im Laboratorium selbst aufgefangen war, fanden wir nur 22,3 Sauerstoff auf 100 Gewichtstheile Luft. Dieser Unterschied, der in den eudiometrischen Verfahrungsweisen kaum zu schätzen ist, drückt sich bei unserem Verfahren in so beträchtlichen Zahlen aus, dass er auch der mindest aufmerksamen Beobachtung nicht entgehen könnte; aber wir schieben für andere Zeit die Untersuchungen in Betreff verdorbener Luft auf und nehmen uns vor, dieselben so auszuführen, dass wir dabei die Studien, welche Physiologie und Heilkunde von ihr fordern, im Auge behalten.

Indem wir uns nun so auf die Zusammensetzung der *normalen* Luft beschränken, finden wir, dass in den letzten Tagen des Aprils bei schönem Wetter dieselbe aus 2300 Gewichtsth. Sauerstoff und 7700 Gewichtsth. Stickstoff gebildet wird. Da diese Thatsache von jeder Berichtigung, jedem Coëfficienten und jeder Hypothese unabhängig ist, so kann sie dienen, um einige Zahlen von der höchsten Wichtigkeit zu erforschen, nämlich die Dichtigkeiten des Stickstoffes und des Sauerstoffes.

Nimmt man nämlich

2,300	Sauerstoff
7,700	Stickstoff
10,000	Luft

und theilt jede dieser Zahlen mit den respectiven Dichtigkeiten von Sauerstoff, Stickstoff und atmosphärischer Luft, so findet man eine passende Uebereinstimmung in den Volumenzahlen, die daraus entstehen. Und da die Dichtigkeit der Luft gleich der

Digitized by Google

Einheit ist, so müssen 10,000 Gewichtsth. Luft 10,000 Volumentheile repräsentiren, welche die Summe der Volumina von 2,300 Sauerstoff und 7,700 Stickstoff bilden müssen. Man hätte also

$$\frac{21{,}300}{1{,}1026} + \frac{7{,}700}{0{,}976} = 10{,}000,$$

wenn die von Berzelius angegebenen Dichtigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff genau wären. Aber man hat im Gegentheile:

einerseits	10000	Gew.-Th. Luft	=	10000	Vol.-Th. Luft
andrerseits	7700	— Stickst.	=	7889	— Stickst.
	2300	— Sauerst.	=	2086	— Sauerst.
				9975	Vol.-Th. Luft.

Das Volumen Luft, welches = 10000 sein müsste, würde sich also nicht über 9975 erheben, was einem Fehler von $^{25}/_{10000}$ entspricht. Da wir nun glaubten, dass ein solcher Fehler in unseren Versuchen unmöglich sei, so hielten wir es für nöthig, die Dichtigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff mit neuer Sorgfalt zu suchen.

Das Princip, auf welches wir uns stützten, hat uns anfänglich zu einer Menge vergeblicher Versuche geführt, aber wir hoffen, dass daraus eine Methode hervorgegangen sein wird, die im Stande ist, in dieserlei Untersuchungen eine Genauigkeit zu bringen, die keine Grenze hat als die, welche aus der Capacität der Gefässe entspringt, die immer auf schwer zu überschreitende Grenzen verwiesen bleibt.

Man kann die Dichtigkeit eines Gases messen, wenn man das Gewicht der Luft, welches ein entleerter Ballon verloren hat, mit dem Gewichte des Gases vergleicht, das in den Ballon eintreten kann, um die Stelle der Luft einzunehmen.

Diess Verfahren ist sehr bequem; man wendet es meistentheils an, aber es setzt voraus, dass das Gas im voraus in einem Behälter aufbewahrt sei, aus dem man es schöpfe, um den Ballon zu füllen. Wir aber wollten die Nothwendigkeit einer vorherigen Gasbereitung und der Aufbewahrung in Recipienten vermeiden, weil dieses Verfahren tausend Schwierigkeiten hinsichtlich der Reinheit der Gase mit sich bringt wegen des Austausches von Gas und Luft, der bei Berührung mit der luftgesättigten Flüssigkeit eintritt.

Folgendes ist der Gang, den wir einschlugen. Das Gas wird in einer Weise bereitet, dass es rein und trocken am Ende

Digitized by Google

eines Rohres ankommt, welches man mit einem luftleeren Ballon in Verbindung setzt. Oeffnet man den Hahn dieses Gefässes, so dringt das Gas in's Innere desselben. Man regulirt die Bereitung und das Eintreten des Gases in den Ballon in solcher Weise, dass in dem zur Erzeugung und Reinigung bestimmten Apparate stets ein den gewöhnlichen übersteigender Druck stattfindet. Wenn der Ballon voll von dem Gase ist, pumpt man ihn leer und füllt ihn zum zweiten Male. Dann nimmt man an, dass er mit reinem Gase angefüllt sei, eine Annahme, die keinen irgend auf der Wage zu schätzenden Irrthum in sich trägt.

Endlich muss man zum Wägen übergehen, und man bedarf eines dreimaligen: 1) das Wägen des mit Gas angefüllten Ballons, 2) des leeren und 3) des mit trockner Luft angefüllten Ballons. In der angegebenen Ordnung gehen diese Wägungen rasch von Statten und sie geben 1) das Gewicht des Gases, 2) das eines gleichen Volumens Luft *). Nun war noch übrig, die eigene Temperatur des Gases und die der Luft zu kennen, welche während des Wägens den Ballon umgiebt. Darin beruht sonder Zweifel das Geheimniss der Widersprüche, welche man bei den Zahlen bemerkt, welche die Dichtigkeiten der Gase ausdrücken und von so vielen berühmten Physikern und Chemikern angegeben, dabei aber von einander so entfernt sind, dass Niemand noch gewagt hat, das Mittel derselben anzunehmen.

Um gewisse constante, leicht zu bestimmende Temperaturen zu haben, mussten wir in den Ballon ein von Hrn. Danger verfertigtes Thermometer stecken, welches Hunderttheile eines Grades ablesen lässt. Die Thermometerröhre wird in eine Glasröhre gesteckt, welche zwischen der Dille des Ballons und dem Hahne angebracht ist. Der Beobachter kann nun die genaue Temperatur des Glases lesen, ohne dass er nöthig hat, den Ballon aus der Umgebung zu entfernen, mit der er sich in Temperaturgleichgewicht gesetzt hat.

Diese Umgebung oder künstliche Hülle wird von einer grossen cylindrischen Zinkvase gebildet, deren innere Wand von

*) Diess Princip war auch schon in den Untersuchungen zur Anwendung gekommen, welche einer von uns mit Hrn. Stass über die Dichtigkeit der Kohlensäure anstellte.

Digitized by Google

der äussern um 2 Decimeter absteht. Der ringförmige Raum, den sie zwischen sich lassen, und der Raum zwischen dem innern und äussern Boden sind mit Wasser angefüllt; die Oeffnung des Gefässes wird mit einem beweglichen Deckel verschlossen, in dessen Dicke eine Wasserschicht von 2 Decimeter Durchmesser angebracht ist.

Der in diese Hülle gebrachte Ballon findet sich folglich umgeben von einer Wasserschicht, 2 Decimeter dick, deren Temperatur man bis auf $\frac{1}{100}$ Grad genau kennt. Da ausserdem der Ballon mit einem Thermometer versehen ist, welches seine innere Temperatur mit derselben Genauigkeit angiebt, so genügt es, zu warten, bis die beiden Thermometer übereinstimmen, um gewiss zu sein, dass das Gas bis auf $\frac{1}{100}$ Grad genau dieselbe Temperatur habe.

Es würde von keinem Interesse sein, die Genauigkeit in diesem Betrachte noch weiter zu treiben, wenn man bedenkt, dass selbst bei unseren grössten Ballons der Irrthum von $\frac{1}{100}$ Grad nur einem Gewichtsfehler von $\frac{7}{10}$ Milligr. entspricht, welches Gewicht eine mit 1 bis 2 Kilogr. belastete Wage gar nicht mehr anzeigt.

Im Augenblicke, wo man den Hahn des Ballons verschliesst, kennt man nun den Druck des Gases bis zu $\frac{1}{20}$ Mm., weil er dem der atmosphärischen Luft, wie ihn das Barometer angiebt, gleich ist, und für seine Temperatur kann man bis auf $\frac{1}{100}$ Grad einstehen.

Um das genaue Gewicht des Ballons zu erhalten, werden ähnliche Maassregeln erfordert.

Wenn nämlich der Ballon am Haken der Wage befestigt ist und der Beobachter sich nähert, um abzuwägen, so erwärmt er den Ballon und die Luft, die ihn umgiebt, so dass Strömungen eintreten; das scheinbare Gewicht des Ballons ändert sich regellos und innerhalb solcher Grenzen, dass dadurch jeder Gedanke an absolute Genauigkeit zerstört wird.

Wir benutzten eine Wage nach Fortin'scher Einrichtung, welche mit der grössten Sorgfalt von Hrn. Deleuil, Balancier der Münze, gearbeitet war. Diese Wage steht in einem grossen Schranke, der mit Blei ausgelegt und im Innern mit gebranntem Kalke angefüllt ist, welcher die Luft in einem constanten hygrometrischen Zustande erhält. Der am Haken der

Digitized by Google

Wage aufgehängte Ballon schaukelt in diesem Schranke, und da die Thüren desselben verschlossen sind, so ist er vor allen Strahlungen von aussen gesichert. Ein Thermometer, welches Hunderttheile eines Grades angiebt, liefert, neben den Ballon gesetzt, unmittelbar die Temperatur der Luft des Schrankes, und ein daneben gestelltes Barometer giebt den Druck derselben an.

In der Regel können wir einen Ballon nicht zweimal nach einander wägen, so dass wir dasselbe scheinbare Gewicht erhalten, aber in der Regel hat auch die Luft des Schrankes Veränderungen um einige Hunderttheil Grade erlitten, und die Wägungen coincidiren, wenn man dafür die Correction macht. Wenn der Beobachter nicht die Temperatur der Luft mit der äussersten Genauigkeit in Rechnung bringen könnte, wie wir es thun, so müsste er das Mittel aus den anscheinend nicht übereinstimmenden Wägungen nehmen, und dieses Mittel würde falsch sein, während wirklich die Wägungen sehr genau wären und nur einer Temperaturcorrection bedürften, um übereinzustimmen.

Mittelst dieser Verfahrungsarten nahmen wir zuerst die Dichtigkeit des Sauerstoffes, und wir bestimmten dieselbe so oft, dass es uns mit äusserster Klarheit dargethan ist, dass die von Berzelius und Dulong angegebene Dichtigkeit 1,1026 nicht beibehalten werden kann und sich mehr als irgend eine andere von der Wahrheit entfernt, wie es übrigens auch Dulong fürchtete. Die Versuche, welche wir zuletzt anstellten und bei denen wir alle Mittel vereinigt hatten, die im Stande waren, ihre vollkommene Genauigkeit zu versichern, wurden mit Sauerstoff angestellt, der aus einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd bereitet wurde. Das Gas wurde gereinigt, indem es durch Röhren oder Flaschen strich, welche mit Kalilauge angefüllt waren; es wurde getrocknet, indem es durch Röhren oder Flaschen mit concentrirter reiner Schwefelsäure strich.

Dichtigkeit des Sauerstoffes.

1.	Versuch	1,1055
2.	—	1,1058
3.	—	1,1057
		3,3180
	Mittel	1,1057.

Digitized by Google

Dieser Werth trifft fast genau mit der von Hrn. de Saussure angenommenen Dichtigkeit 1,1056 zusammen. Derselbe nähert sich gleichfalls sehr der alten von Biot und Arago angegebenen Dichtigkeit 1,1036, und wenn sich diese ein wenig niedriger zeigt, so deutet diess ohne allen Zweifel darauf hin, dass das mit so vieler Sorgfalt und Genauigkeit von Thénard für die Versuche von Biot und Arago bereitete Sauerstoffgas durch etwas Luft verunreinigt war, indem es durch das Wasser strich, welches dazu diente, es umzufüllen.

Die Berichtigung, welcher wir die Dichtigkeit des Sauerstoffgases unterworfen haben, lässt aber, weit entfernt, den Einklang zwischen der durch genaue Versuche von uns ermittelten Zusammensetzung der Luft und den Dichtigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff wieder herzustellen, nur noch eine grössere Differenz hervortreten als wir oben gezeigt haben. Man würde nämlich erhalten:

$$\frac{2{,}300}{1{,}1057} = 20{,}80 \text{ Vol. Sauerstoff,}$$

$$\frac{7{,}700}{0{,}976} = 78{,}89 \text{ Vol. Stickstoff}$$

$$99{,}69 \text{ Vol. atm. Luft, anstatt } 100{,}00,$$

d. h., dass man mit unserer Zusammensetzung der Luft, unserer Dichtigkeit des Sauerstoffes und der von Berzelius und Dulong gegebenen Dichtigkeit des Stickstoffes nicht mehr die Dichtigkeit der Luft darstellen kann. Der Irrthum ist ausserordentlich, denn für ein Element von dieser Wichtigkeit ist in der That ein Fehler von ungefähr $\frac{1}{2}$ p. C. sehr gross.

Diess deutet darauf hin, dass Berzelius und Dulong, nachdem sie eine der von uns selbst gefundenen beinahe ähnliche Zusammensetzung der Luft angenommen hatten, sich genöthigt sahen, die viel zu geringe Dichtigkeit des Sauerstoffes, bei der sie sich begnügt hatten, durch eine zu hohe Dichtigkeit des Stickstoffes auszugleichen.

Wir haben die Dichtigkeit des Stickstoffes genommen mit Hülfe eines Stickstoffes, den wir durch Kupfer aus der Luft selbst gewonnen hatten, indem wir Kohlensäure und Wasser mit kaustischem Kali und Schwefelsäure absorbirten. Hier folgen die Resultate dreier Versuche:

Dichtigkeit des Stickstoffes.

1.	Versuch	0,970
2.	—	0,972
3.	—	0,974
		2,916
	Mittel	0,972.

Nimmt man diese Dichtigkeit, die des Sauerstoffes und das Gewichtsverhältniss, mit welchem wir die Zusammensetzung der Luft angaben, an, so findet man folgende Zahlen:

$$\frac{2,300}{1,1057} = 20,80 \text{ Vol. Sauerstoff},$$

$$\frac{7,700}{0,972} = 79,22 \text{ Vol. Stickstoff}$$

$$100,02 \text{ Vol. Luft},$$

was bis auf $^1/_{10000}$ genau die Dichtigkeit der als Einheit angenommenen Luft darstellt.

Nimmt man die Zahlen, so wie die Versuche sie geben:

$$\frac{2,301}{1,1057} = 20,81 \text{ Vol. Sauerstoff},$$

$$\frac{7,699}{0,972} = 79,19 \text{ Vol. Stickstoff}$$

$$100,00 \text{ Vol. Luft},$$

so würde die Uebereinstimmung absolut genau werden. Indessen betrachten wir den Ausdruck für die Zusammensetzung der Luft, der sie als gebildet aus 20,8 Vol. Sauerstoff und 79,2 Stickstoff betrachtet, für hinreichend angenähert.

Dieser Ausdruck entfernt sich, wie man sieht, wenig von der allgemeinen Ansicht und er hat die wichtigsten Berichtigungen über Dichtigkeiten von Stickstoff und Sauerstoff erfordert, um aus der Gewichtszusammensetzung der Luft hervorzugehen. Betrachten wir für einen Augenblick als normale Luft diejenige, welche wir gegen Ende des Aprils bei schönem und trocknem Wetter in den Umgebungen des *Jardin des Plantes* auffingen, so könnten wir doch jetzt ihre Zusammensetzung als vollkommen festgesetzt betrachten bis auf weniger als ein Tausendtheil an Gewicht und Volumen.

Aber diese Zusammensetzung muss wechseln. Wenn es regnet, so löst das Wasser, welches sich condensirt, mehr

Digitized by Google

Sauerstoff als Stickstoff auf; wenn es friert, so lässt das Wasser dieselben Gase fahren, das verdunstende Wasser giebt sie gleichfalls der Atmosphäre wieder. Die Verbrennung, das Athmen der Thiere nehmen der Luft Sauerstoff, die Pflanzen geben ihr mit ihren grünen Theilen Sauerstoff jeden Tag unter Einwirkung der Sonne ab. Diese und ohne Zweifel viele andere Ursachen streben dahin, das Gleichgewicht der Elemente in der Atmosphäre an einem gegebenen Puncte zu stören, die einen in diesem, die anderen in jenem Sinne. Es bliebe also noch zu wissen übrig, ob das Bestreben, welches die Gase zeigen, sich zu mischen, unterstützt durch die von Temperaturverschiedenheit erregten Verticalströmungen, begünstigt auch durch die Winde, welche in der Ferne unaufhörlich die Horizontalschichten der Luft forttragen und vermischen, ob diess Alles nicht die aus der Localwirkung der von uns eben übersichtlich angedeuteten Ursachen entspringenden momentanen Differenzen schnell aufheben würde.

Versuche, die in diesem Sinne anzustellen wären, würden, um entscheidend zu sein, eine Zeit erfordern, die wir ihnen nicht opfern konnten, und Apparate, die wir noch nicht besitzen. Bei der Ausführung unserer Versuche haben wir auch überhaupt den Zweck im Auge behalten, die Grenze zu suchen, unterhalb welcher es unnöthig wäre, Versuche anzustellen.

Da alle im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche bei schönem und trocknem Wetter angestellt waren, wiederholten wir sie an einem regnichten Tage, da der Sauerstoff der Luft vom Wasser in viel grösserer Menge aufgelöst gehalten wurde als der Stickstoff; dieser Umstand versprach einen viel besser bestimmbaren Unterschied als irgend sonst einer, den wir uns vorstellen konnten. Wir konnten leider unsern Wunsch erst in einer ziemlich von unseren ersten Analysen fern liegenden Zeit ausführen. Hier folgen unsere Resultate:

Gew. des Sauerstoffes			5,618	23,015
Gw. des Stickstoffes	der Röhre	0,052	18,892	76,985
	des Ballons	18,840		
analysirte Luft			24,540	100,000.

Während also das Mittel aus unseren sechs Versuchen bei schönem Wetter

Digitized by Google

23,010 Sauerstoff auf 100 Luft giebt, finden wir bei anhaltendem Regen

23,015 Sauerstoff auf 100 Luft,

d. h. genau dasselbe Verhältniss. Man könnte freilich vermuthen, dass der Unterschied der Jahreszeiten den durch den Regen hervorgebrachten Unterschied ausgeglichen habe, aber diess sind zu feine Unterschiede, um anders als durch eine Reihe von zahlreichen, mit Sorgfalt in einem zu solchen meteorologischen Studien bestimmten Laboratorium angestellten Versuchen klar gemacht werden zu können. Uns wenigstens ist entschieden, dass der Sauerstoff unter dem Einflusse des Regens nicht um ein Tausendtheil variirt, ein Resultat, das man sich erklären mag, wenn man will, indem man sagt, dass, wenn das Wasser bis zu 4 Meter vom Boden komme, in welcher Höhe wir die Luft zu unseren Analysen schöpften, es sich schon in den oberen Regionen der Atmosphäre, durch die es gefallen, mit Luft gesättigt habe. Aber in diesem Falle würde die Analyse nichts lehren, als nur, wenn man bis zu einer beträchtlichen Höhe einen Ballon hinaufliesse, der bestimmt wäre, das Saugrohr in die Luftschicht zu bringen, aus welcher der Regen fällt, um die zur Analyse bestimmte Luft dem Apparate zuzuführen.

Variirt die Sauerstoffmenge mit der Höhe? Nichts deutet bis jetzt darauf hin, und durch positive Versuche ist man vollkommen berechtigt, das Gegentheil zu glauben.

Die Luft, welche Gay-Lussac aus einer Höhe von ungefähr 7000 Meter mitbrachte, wurde durch unsern berühmten Collegen und Thénard der Analyse unterworfen. Man wusste damals nicht, so wie heute, mit welcher Leichtigkeit der Wasserstoff mit Luft sich verunreinigt, sobald er Wasser berührt.

Auch liefern die Analysen etwas zu viel Sauerstoff, 21,2, nachdem alle Correctionen gemacht sind. Da man aber die Vorsicht hatte, zu gleicher Zeit auf dieselbe Weise mit demselben Wasserstoff die auf dem Hofe des Palastes Bourbon gesammelte Luft zu analysiren, so bleibt durch den Einklang der Resultate bewiesen, dass in diesem Augenblicke die Luft, sei sie aus dem Niveau des Erdbodens, sei sie aus einer Höhe von 7000 Meter geholt, innerhalb der Grenzen der Genauigkeit, welche der Eudiometrie gesetzt sind, dieselbe war.

Digitized by Google

Die zahlreichen, durch einen von uns in Amerika angestellten Analysen stellen sich im Mittel durch folgende Zahlen dar.

Sauerstoffprocente dem Volumen nach.

Zu Santa-Fe de Bogota bei 2650 Meter	20,65
zu Ibaqué bei 1323 Meter Höhe	20,70
zu Mariquita bei 548 Meter Höhe	20,77
Mittel	20,70.

Diese Resultate stimmen, wie man sieht, mit denjenigen überein, welche wir für die Zusammensetzung der in Paris aufgefangenen Luft eben angegeben haben; wenigstens zeigen sie, dass die Differenzen, wenn solche stattfinden, nicht von der Ordnung der durch die Theorie, die Rechnungen und selbst die Versuche Dalton's angegebenen sind.

Der Dr. Dalton hat nämlich eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, die verschieden und zahlreich sind und aus denen hervorgehen sollte, dass das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff nicht aller Orten dasselbe sei. Seine Analysen würden zeigen, dass nach Maassgabe wie man sich in der Atmosphäre erhebt, der Sauerstoff in erheblicher Weise abnimmt, obgleich auch diese geringer ist, als sie durch seine Theorie gefunden wird, was er den unvermeidlichen Wirkungen der Bewegung in der Atmosphäre zuschreibt.

Hier folgen die Hauptresultate, zu denen er gelangt ist.

	Sauerstoffprocente. Vol.
Helvellynberg, 900 Meter	20,70
Ebendas.	20,58
auf dem Schowdon, 1050 Meter	20,65
Luft, im Ballon genommen, 2880 Met.	20,52
Ebendas., 4500 Met.	20,59
Luft beim Eismeere in Chamouny	20,20
Luft vom Simplon	19,98
Wengern Alp	20,45
Ebendas.	20,11
Manchester	20,88
Ebendas.	21,10
Ebendas.	20,80
Ebendas.	20,92
Ebendas.	20,95.

Digitized by Google

Prüft man diese Zahlen, so sieht man, dass unter den Analysen des Hrn. Dalton diejenigen, die er mit frisch aufgenommener Luft anstellte, sich innerhalb der Grenzen der für Eudiometrie mit Wasserstoff möglichen Fehler befinden; diejenigen aber, die mit einer von den Alpen gebrachten Luft angestellt wurden, weichen davon bedeutend ab. Muss man diese Unterschiede einer zufälligen Aenderung der Luft oder einer wirklichen Modification in der Zusammensetzung der Atmosphäre an sehr hohen Orten zuschreiben? Das möchten wir nur zu gern klar machen.

Zu dem Ende müsste man die mit Hülfsmitteln wie die unsrigen angestellten Analysen der Luft aus bedeutenden Höhen mit der unsrigen vergleichen. Wir haben nun mit lebendigem Eifer das Mittel ergriffen, um die vortrefflichen Beobachtungen des Prof. Brunner in Bern für diesen Zweck zu Nutzen zu bringen. Dieser gewandte, den Fortschritten der Wissenschaft ganz hingegebene Chemiker hat einige Wochen auf dem Faulhorn, einer der Spitzen des Berner Oberlandes, in einem Hause zugebracht, welches 1950 Meter hoch gelegen ist, und dort hat er jeden Tag die Analyse der Luft ausgeführt. Da das Faulhorn und die Wengern Alp Theile derselben Gebirgsmasse bilden, so können die Versuche von Brunner den Analysen, welche Dalton in dieser Gegend mit der Luft anstellte, zur Controle dienen.

Zu Anfang schienen die Analysen von Brunner mit den unseren wenig vergleichbar. Der geschickte Berner Professor nimmt nämlich der Luft ihren Sauerstoff mittelst Phosphor und er bestimmt diesen Sauerstoff dem Gewichte nach. Da aber bei jedem seiner Versuche das Gewicht des Sauerstoffes kaum 120—130 Milligr. überschreitet, so muss sich der Fehler, den er bei seinem Gegenstande begehen kann, wenigstens bis zu $^1/_{100}$ oder gar bis zu $^1/_{80}$ erheben.

Was den Stickstoff betrifft, so misst ihn Hr. Brunner und berechnet darnach das Gewicht aus der Dichtigkeit.

Diese Methode würde, in einem offenbar so kleinen Maassstabe angewandt, Variationen des Sauerstoffes liefern, welche von 20,8 bis 21,1 Volumentheile auf 100 Luft gehen könnten. Aber, wie man sieht, kann dieser Unterschied auf Fehler im Wägen deuten, denn er überschreitet nicht $^1/_{10}$ und findet sich

Digitized by Google

beinahe im Bereiche der Fehler, die man beim Versuche selbst voraussetzen muss. Uebrigens sind die äussersten Zahlen identisch mit denen, welche die eudiometrische Analyse zu Bern oder Paris liefert.

Aber so schwierig es auch ist, den einzelnen Versuchen des Hrn. Brunner beizutreten, so kostbar sind sie geworden, als wir ihre Gesammtheit betrachteten.

Vereinigt man sie nämlich, um daraus einen einzigen Versuch zu machen, so müssen sich die Wägungsfehler ausgeglichen haben, und wenn, wie wir annehmen, die Zusammensetzung der Luft von einem zum andern Tage wenig variirt, so kommt es kaum in Betracht, ob dieser Versuch 14 Tage gedauert hat oder ob er auf einmal gemacht worden wäre.

Herr Brunner hat in seinen 14 Versuchen 4502 Cb.C. Stickstoff bei 0° und 0,76 Mm., d. h. dem Gewichte nach 5,7949 Gr. aufgefangen.

Die Summe der 14 Sauerstoffbestimmungen giebt 1,723 Gr. für das Gesammtgewicht dieses Gases.

Mithin enthielt während des Monats Juli 1833 auf dem Gipfel des Faulhorns die Luft folgende Elemente:

Sauerstoff	1,7230	23,010
Stickstoff	5,7649	76,990
	7,4879	100,000;

während wir 23,010 als das Mittel aus unseren Analysen finden, hätte auch Hr. Brunner als Mittel aus den seinigen 23,010 gefunden. Mag man nun 23,010 oder auch 23,015, welche aus unseren besten Versuchen resultiren würden, annehmen, so ist es klar, dass Unterschiede dieses Grades auf einfache Beobachtungsfehler deuten oder mit ihnen zusammenfallen.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass während der Dauer der Versuche von Hrn. Brunner sich Veränderungen in der Zusammensetzung der Luft des Faulhorns sollten gezeigt haben, obgleich seine speciellen Versuche leichte Abänderungen anzeigen, welche wir aber Wägungsfehlern zuschreiben. Es bleibt wenigstens für uns dargethan, dass die Zusammensetzung der Luft auf diesem Gipfel genau dieselbe war, welche wir in diesem Augenblicke in Paris finden, wenn wir unsere Behauptung innerhalb der Grenzen stellen, welche die Beobachtung errei-

Digitized by Google

chen kann, d. h. bis auf $^1/_{1000}$ genau, denn weiter wollen wir nicht gehen, obgleich die Zahlen es erlauben.

Das Verfahren des Hrn. Brunner hat ganz neuerlich eine Anwendung an einer wegen ihrer Entfernung von Paris und Bern interessanten Localität gefunden, in Gröningen. Hr. B. Verver, welcher sich dort dieses Verfahrens bediente, giebt das Jahr seiner Versuche nicht an, aber Alles lässt schliessen, dass sie 1839 gemacht sind; sie sind übrigens im Laufe des Mai und Juli angestellt worden.

Sie führen genau zu derselben Folgerung, denn nach der Gesammtheit der Versuche des Hrn. Verver enthielt die Luft zu Gröningen 22,998 Gewichtsth. Sauerstoff oder 23, wie wir zu Paris und Hr. Brunner zu Bern oder auf dem Faulhorn gefunden.

So bleibt es, ohne dass man behauptet, die Ansichten des Hrn. Dalton über Zusammensetzung der Luft seien schlecht begründet, dennoch für uns entschieden, dass in Folge der Mischung der Gase mittelst der verschiedenen Bewegungsursachen, welche unaufhörlich streben, die Luftschichten unter einander zu mengen, der Unterschied im Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff, der sich in verschiedenen Höhen zeigen könnte, unmerklich wird. Wenn die Zusammensetzung der Luft mit der Höhe nicht veränderlich ist, wenn sie keine merkliche Veränderung bei der an entfernt liegenden Orten angestellten Analyse zeigt, verhält es sich dann eben so, wenn man das Verhältniss der beiden sie constituirenden Gase zu zwei verschiedenen Zeiten untersucht?

Diese Frage hat schon Laplace und Thénard beschäftigt. Unsere beiden berühmten Collegen hatten gewünscht, dass eine Luftanalyse, die von Zeit zu Zeit officiell angestellt würde, es möglich machte, für einen gegebenen Zeitraum die wahre Zusammensetzung der Luft festzustellen und deren Modificationen, wenn sich solche zeigen sollten, zu verfolgen.

Wenn die Academie bis jetzt diesen Wunsch noch nicht erfüllt hat, so geschah diess, wie wir auszusprechen uns beeilen, weil die analytischen Methoden für diesen Zweck vollkommen bedeutungslos waren. Wir werden sogar bald zeigen, dass, wenn das von uns angewandte Verfahren nicht passend abgeändert wäre, es keine Aussicht darbieten würde, dass man die Verschiedenheiten, welche die Zusammensetzung der Luft

Digitized by Google

durch die Ursachen, welche wirklich auf der Oberfläche unserer Kugel walten (und deren Wirkung die Grenzen, innerhalb welcher unsere alten Luftanalysen oder selbst die von uns ausgeführten sich halten, nie erreichen könnte), erleiden dürfte, jemals entdecken könnte.

Nicht also in den alten Luftanalysen können wir einige Anknüpfungspuncte für die Vergleichung finden, die im Stande wären, die Zweifel rücksichtlich einer unwandelbaren Zusammensetzung der Luft zu rechtfertigen. Aber es schien uns, dass das Gewicht eines Litre Luft, das von den Herren Biot und Arago mit solcher Genauigkeit genommen worden ist, einen trefflichen Anknüpfungspunct für die Vergleichung geben müsste. Wenn diess Gewicht heute nicht mehr dasselbe ist, so hat sich ohne Zweifel die Zusammensetzung der Luft geändert, hat sich diess Gewicht aber nicht geändert, so muss es gestattet sein, daraus zu schliessen, dass die Zusammensetzung der Luft so geblieben ist, wie sie vor 40 Jahren war; da das Gewicht des Litre Luft ungefähr bis auf $^1/_{1000}$ genau bestimmt wurde, so übertrifft die Genauigkeit, welche diese Vergleichung zulässt, die, welche man durch jedes andere beliebige Verfahren erhalten dürfte.

Wir haben gesucht, diese Vergleichung so gewiss als möglich zu machen, indem wir einen Ballon von fast derselben Capacität nahmen als der war, den die Herren Biot und Arago anwandten, ferner unsere Wägungen bei derselben Temperatur wie jene anstellten und endlich den Ballon in freier Luft wogen, ohne ein inneres Thermometer, d. h. ganz so, wie man es anstellte, ehe wir bei dieser Art von Versuchen die beschriebene Vorsicht anwandten.

Vier Versuche, welche einer von uns in dieser Weise mit Hrn. Stass anstellte, gaben im vorigen Jahre für 1 Litre Luft das Gewicht 1,2995, während die HHrn. Biot und Arago 1,2991 gefunden haben.

Diese Zahlen sind vergleichbar, aber um einen genauern Werthausdruck des Gewichtes von 1 Litre Luft zu erhalten, muss man offenbar bei dieser Wägung die Vorsichtsmaassregeln anwenden, welche wir bei Bestimmung der Dichtigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff andeuteten.

Digitized by Google

Wir beschäftigen uns damit. Mittlerweile können wir schliessen:

1) aus dieser Vergleichung des Gewichtes von 1 Litre trockner Luft bei 0° und 0,76 Mm.,

2) aus den mit Recht berühmten Analysen der HHrn. Gay-Lussac und Humboldt, verglichen mit den unseren:

dass die Zusammensetzung der Luft in bestimmbarer Weise sich nicht geändert hat seit 40 Jahren. Dieser Schluss wird die Meteorologen nicht überraschen, da eine lange Gewohnheit sie gelehrt hat, die atmosphärischen Phänomene als weniger leicht abänderlich durch zufällige Ursachen zu betrachten, als man gemeiniglich annimmt.

Es bleibt jedoch für uns entschieden, dass das Verhältniss des Sauerstoffes zum Stickstoff in der Luft nicht durch einfache Volumenzahlen ausgedrückt ist; dass diess Verhältniss in sehr entfernten Breiten bis auf ein Tausendtheil genau dasselbe ist und eben so zu sehr verschiedenen Zeiten und in sehr verschiedenen Höhen.

Die Erscheinungen des organischen Lebens, die freiwilligen Zersetzungen von Thieren und Pflanzen, die Verbrennungen oder Oxydationen, die auf der Erdoberfläche vorgehen, alle diese Erscheinungen, in deren Vergrösserung sich unsere Phantasie gefällt, gehören glücklicher Weise ohne Zweifel zu den Ereignissen, die für die gesammte Zusammensetzung der Luft so zu sagen unmerklich vorübergehen.

Um die Grenze zu erreichen, bei welcher die Veränderungen, welche die Atmosphäre von Seiten der Thiere oder Pflanzen, von Seiten der Jahreszeit, des Regens oder Windes erleidet, merklich würden; um zu entscheiden, ob ihre Zusammensetzung in verschiedenen Breiten oder verschiedenen Höhen unverändert bleibt, handelt es sich nicht mehr darum, die Analyse der Luft auf $^1/_{50}$ genau zu machen, wie man es sonst that, noch selbst auf $^1/_{1000}$, wie wir es gethan haben, man muss noch viel weiter gehen, als hätte durch eine providentielle Vorsicht die Natur nicht gewollt, dass die Aenderungen, welche für die Atmosphäre durch das regelmässige Spiel der Kräfte, welche auf der Oberfläche der Erde wirken, möglich sind, auch nicht von fern je die Grenze erreichen könnten, wo das Leben der Thiere und das der Pflanzen darunter leiden würde.

Digitized by Google

Einige Rechnungen, welche ohne Zweifel keine absolute Genauigkeit haben können, die aber nichtsdestoweniger auf einer Summe von hinreichend sicheren Angaben beruhen, sollen zeigen, wie weit man die Annäherung treiben müsste, um die Grenze zu erreichen, bei welcher die Veränderungen des Sauerstoffes sich in fühlbarer Weise aussprechen würden.

Die Atmosphäre ist unaufhörlich in Bewegung, die Ströme, welche durch Wärme, Winde und elektrische Phänomene erregt werden, mischen und mengen unaufhörlich ihre verschiedenen Schichten. Es ist also ihre Gesammtmasse, welche verändert werden müsste, damit die Analyse zu verschiedenen Zeiten einen Unterschied finden könnte. Nehmen wir nun mit B. Prevost an, dass jeder Mensch täglich ein Kilogr. Sauerstoff verzehrt, dass 1000 Millionen Menschen auf der Erde sind, und dass in Folge des Athmens der Thiere oder durch die Fäulniss der organischen Materien diese den Menschen zugeschriebene Verzehrung noch vervierfacht würde.

Nehmen wir ferner an, dass der von den Pflanzen entwickelte Sauerstoff nur allein die Wirkung der Ursachen einer Sauerstoffverzehrung aufhöbe, die in unserer Schätzung sind vergessen worden, so heisst das doch wohl die Veränderung der Luft ziemlich hoch anschlagen.

Und doch würde bei dieser übertriebenen Hypothese nach Verlauf eines Jahrhunderts das ganze vereinte Menschengeschlecht und noch ein dreifaches Aequivalent desselben nur eine Quantität Sauerstoff absorbirt haben, welches dem Gewichte nach gleich 15 oder 16 Kupferwürfeln von 1 Kilometer Seite sein würde, während die Atmosphäre ungefähr deren 134000 enthält.

Behauptet man also, dass die Thiere, welche die Oberfläche der Erde bevölkern, wenn sie alle ihre Kräfte zusammennehmen, in einem Jahrhundert die Luft, aus welcher sie athmen, so weit verunreinigen könnten, dass sie eines Achttausendtheils ihres Sauerstoffes, den die Natur darin deponirt hat, beraubt würde, so heisst das schon eine Annahme machen, welche die Wirklichkeit unendlich weit übertrifft.

Nichts ist leichter zu bewahrheiten als dieser Schluss in dem, was er Allgemeines enthält.

Das Athmen der Thiere bringt Kohlensäure hervor, die Pflanzen zerstören dieselbe, indem sie sich des Kohlenstoffes

Digitized by Google

bemächtigen und den Sauerstoff der Luft zurückgeben. Die Modificationen, welche also die Luft in Betreff des Sauerstoffes zeigen kann, werden doch höchstens von derselben Bedeutung sein als die Modificationen, die man in Betreff der Kohlensäure der Luft beobachtet.

Nun aber ist es leicht gewesen, mit Schärfe das Gewicht der in der Luft enthaltenen Kohlensäure zu bestimmen, nämlich mittelst des gewöhnlichen Verfahrens, das für diesen Gegenstand von Hrn. Thénard ersonnen ist und darin besteht, die Kohlensäure, welche von einem grossen, mit Sorgfalt gemessenen Volumen Luft geliefert wird, im Zustande des Carbonats zu wägen. Diess Verfahren, das in seinen Einzelheiten von den Herren Saussure und Brunner noch modificirt ist, gestattet die Annahme, dass die Kohlensäure der Luft dem Volumen nach beinahe von 4—6 Zehntausendtheilen variirt. Nimmt man an, dass diese Kohlensäure von dem Sauerstoffe herrührt, den die Luft abgegeben hat, und nicht von den Gasen, welche die Vulcane unaufhörlich ausstossen, so würde der Unterschied dieser Zahlen, welcher 2 Zehntausendtheile des Volumens der Luft beträgt, die Veränderung anzeigen, welche der Sauerstoff erlitten; so würde man in

10000 Vol. Luft 2081 } Sauerstoff finden.
oder 2083 }

Dieser Unterschied würde offenbar nicht zu bestimmen sein, wenn man sich darauf beschränkte, 10 oder selbst 25 Gr. Luft, wie wir es gethan haben, zu analysiren, da derselbe von ungefähr 2 oder 3 Milligr. bezeichnet würde.

Untersuchte man 1000 Gr. Luft, so würde er durch 200 bis 300 Mgr. bezeichnet sein.

Man kann also, wenn man will, dahin gelangen, dass die Luftanalyse in der That von einigem Nutzen bei Erörterung der allgemeinen Gesetze der Physik unserer Erde werden könnte.

Aber da wir kein Mittel haben, ein Cubikmeter Stickstoff zu wägen, so muss man offenbar das von uns beschriebene Verfahren in ein anderes, dem des Hrn. Brunner entsprechendes verwandeln, wo der Stickstoff gemessen und nur der Sauerstoff gewogen wird.

Man muss in einen Keller einen Apparat stellen, der ein Cubikmeter fasst und mit Wasser gefüllt ist. Diess muss man

Digitized by Google

ausfliessen lassen, um den Stickstoff der Luft aufzunehmen, die ihren Sauerstoff verloren hat, indem sie über rothglühendes Kupfer strich. Es würde mit 3 Röhren, deren jede 1 Kilogr. Kupfer enthielte, genug sein, um 1 Cubikmeter Stickstoff frei von Sauerstoff zu erhalten.

Wägt man die drei Röhren, so zeigen sie den Sauerstoff der Luft mit einer Genauigkeit an, die dem jetzigen Stande der Wissenschaften Ehre macht, denn man wird 376000 Milligr. Sauerstoff gebunden haben, und wenn man 10 solche Versuche macht, so kann man mit Sicherheit den Sauerstoff bis auf $^1/_{300000}$ genau angeben. Die schwache Stelle dieser Versuche besteht darin, dass man den Stickstoff bei einer genauen Temperatur messe. Stellt man den Saugapparat in einen Keller mit unveränderlicher Temperatur, wie der Keller des Observatoriums, so wird diese Bedingung vollkommen erfüllt.

Sagten wir, dass wir wünschten, dieser Versuch würde zu Paris angestellt und unter den Auspicien der Academie, so wäre diess blos eine Wiederholung und nähere Begrenzung des vor längerer Zeit von Laplace und Thénard ausgesprochenen Wunsches, dem sich alle Freunde der Wissenschaften angeschlossen haben.

Heute aber können wir weiter gehen; Frankreich ist durch neue Centra wissenschaftlicher Thätigkeit bereichert worden, leben- und eifervolle Fähigkeiten haben sich über die Oberfläche seines Bodens verbreitet, das „*Conseil de l'Instruction publique*" würde sich, wie wir nicht zweifeln, beeilen, in die Ansichten der Academie einzugehen und mit ihr in Einklang ein System gleichzeitiger Versuche anzuordnen, welche gestatten würden, an *einem* Tage ungefähr $1^1/_2$ Kilogr. Luft der Analyse zu Bordeaux, Strassburg, Rennes, Lyon, Toulouse, Montpellier u. s. w. zu unterwerfen. Noch mehr, ohne aus dem Kreise unserer persönlichen Bekanntschaften herauszugehen und ohne die Dazwischenkunft des hohen Antriebes der Academie sind wir versichert, dass, sobald in Paris ein Versuch dieser Art gemacht worden wäre und man so auf genaue Weise alle kleinen Einrichtungen des Apparates bestimmt hätte, wir die Concurrenz der Chemiker und Physiker bewirken könnten, welche zu Genf, Neapel, London, Dublin, Brüssel, Stockholm,

Digitized by Google

Copenhagen u. s. w. gleichzeitige Versuche mit den in Paris angestellten ausführen würden.

Der Academie kommt es zu, zu entscheiden, ob diese Untersuchungen noch das Interesse verdienen, welches sie einigen ihrer berühmtesten Mitglieder eingeflösst haben, und ob sie in Verbindung mit den Versuchen, mit denen sich Hr. Arago mittelst seines Doppelrohres beschäftigt, über die Beschaffenheit der Luft hinreichend wichtige Angaben versprechen, um den Wunsch zu rechtfertigen, den wir hegen, dass dieselben bald unter ihrem Schutze angestellt werden. Was uns betrifft, so ist unser Versuch zu Ende; was wir mit unsern Privatmitteln vermochten, haben wir ausgeführt.

Unsere Untersuchungen berichtigen die Fehler, welche in Betreff der Dichtigkeit von Sauerstoff und Stickstoff gemacht worden sind, und setzen die Dichtigkeit des Sauerstoffes auf 1,1057, die des Stickstoffes auf 0,972 fest.

Sie zeigen, dass die Luft nimmermehr als eine chemische Verbindung von 20 Vol. Sauerstoff und 80 Vol. Stickstoff betrachtet werden kann.

Sie rufen die Annahme hervor, dass die Luft ein zu allen Zeiten, in allen Breiten und in jeder Höhe constantes Gemenge von 2301 Gewichtsth. Sauerstoff und 7699 Stickstoff oder auch von 20,81 Volumentheilen Sauerstoff auf 79,19 Vol. Stickstoff sei. Sie zeigen, dass, wenn die atmosphärische Luft ein Sauerstoffbehälter zum Gebrauche der Thiere und ein Kohlensäurebehälter zum Gebrauche der Pflanzen ist, diess Magazin so beträchtlich, im Verhältniss zur Ausgabe so reichlich versehen ist, dass die Ausgabe, selbst wenn man annähme, sie würde nicht ausgeglichen, auf die Menge selbst nach einer langen Reihe von Jahren nicht wahrzunehmen sein würde.

Daraus folgt, dass die Aussicht, jemals wirkliche Unterschiede in Betreff des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes schäzzen zu können, fast gar nicht da ist, wenn man nicht passende Vorrichtungen trifft, um diese Analyse mit ungefähr 1½ Kilogr. anzustellen.

Alle in diesem Berichte mitgetheilten Versuche wurden angestellt mit der eifrigen und gewissenhaften Hülfe zweier junger Gelehrten, denen wir mit Vergnügen unsern Dank ab-

Digitized by Google

statten: Hrn. Leblanc, *ancien élève externe* der *Ecole des Mines* zu Paris, und Hrn. Levy, einem dänischen Chemiker, der nächstens nach Copenhagen gehen wird, um dort die den Pariser Versuchen entsprechenden anzustellen.

Nachschrift der Red.

Zu derselben Zeit als in Deutschland die Untersuchung über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes durch chemische Operationen von mehreren Seiten ausgeführt wurde, veranlasste Berzelius den Hrn. Baron F. v. Wrede, sich gleichfalls mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, jedoch mit Benutzung physikalischer Hülfsmittel, welche also in der Wägung des Kohlensäuregases in ähnlichen Verbindungen bestanden. Zu den streitigen Zahlen, der alten Berzelius'schen und der neuen Dumas'schen, war durch Liebig und Redtenbacher eine neue hinzugekommen, welche die Mitte jener angab. Während die früher angenommene Zahl 76,44, die neue Dumas'sche 75 war, suchten Liebig und Redtenbacher zu beweisen, dass sie durch 75,854 ausgedrückt werden müsste. Die Zahl, welche wir gefunden hatten, näherte sich der Dumas'schen Zahl so sehr, dass wir gleichfalls die seinige anzunehmen nicht zögerten, um so weniger, da uns bekannt war, dass Mitscherlich nach seinen eigenen Versuchen fast dieselbe Zahl gewonnen hatte. Das Resultat der physikalischen Untersuchung musste jedoch auch für uns ein grosses Gewicht haben, da die möglichen, wenn auch durchaus nicht bekannten, ja nicht einmal denkbaren Fehlerquellen, die unser Verfahren haben konnte, hier so völlig vermieden wurden; es musste um so grösseres Gewicht haben, da wir in Hrn. B. v. Wrede einen Gelehrten kennen, gleich ausgezeichnet in den physikalischen, mathematischen und mechanischen Wissenschaften.

Wir waren daher sehr überrascht, als uns Hr. v. Berzelius mittheilte, die Untersuchung des Hrn. v. Wrede hätte durch die Wägung des kohlensauren Gases die Zahl 75,7 für das Atomgewicht des Kohlenstoffes ergeben, welche wir mit den Resultaten der genauesten chemischen Untersuchungen durchaus nicht vereinigen konnten. Hr. v. Wrede hatte hierbei das

Digitized by Google

spec. Gew. des Sauerstoffes als bekannt vorausgesetzt, es jedoch für nothwendig erachtet, dasselbe noch einmal zu prüfen. Bei seiner letzten Anwesenheit in Berlin hatte Hr. v. Wrede die Gefälligkeit, dem einen von uns den Gang seiner Untersuchung bis in's kleinste Detail, selbst das der Berechnung, vorzulegen, und wir gestehen gern ein, dass es kaum möglich sein möchte, der angewandten Sorgfalt und Genauigkeit, vereinigt mit der sinnreichsten Benutzung eines trefflich erdachten Apparates, noch irgend etwas hinzuzufügen. Nach den Wägungen des Sauerstoffgases, von denen jedoch einige noch nicht berechnet waren, ergab sich für das spec. Gew. desselben fast genau die Zahl, welche Th. v. Saussure schon gefunden hatte, 1,1057, also dieselbe, welche Dumas und Boussingault gleichfalls, und zwar auf ganz anderem Wege, erhalten hatten. Auch das Kohlensäuregas hat nach Hrn. v. Wrede das spec. Gewicht, welches v. Saussure angiebt; diese Zahl indessen kann nicht unmittelbar zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzt werden, da das spec. Gew. des Gases bei ungleichem Drucke nicht gleich ist. Unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke ist es zu schwer, erst bei der Verminderung um $\frac{1}{3}$ des Atmosphärendruckes ist es constant. Nach diesen Wägungen ergiebt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 75,2; aus den Wägungen des Kohlenoxydgases dagegen folgte die Zahl 75,18. Das letztere, aus Oxalsäure durch Schwefelsäure bereitet, besass jedoch einen, wiewohl fast unmerkbaren Geruch, der vielleicht auf eine höchst unbedeutende Verunreinigung schliessen liess. Hr. v. Wrede wird bei seiner Rückkehr nach Stockholm seine Versuche fortsetzen, und wir hoffen, dass er auch die übrigen Gasarten der Wägung noch einmal unterwerfen wird, da er ohne Zweifel die grösste Geschicklichkeit mit der vollkommensten Unbefangenheit vereinigt und auf diese Weise gewiss am geeignetsten ist, diese kolossale Untersuchung auf die befriedigendste Weise zu Ende zu führen.

Hr. Bar. v. Wrede, welcher uns gestattet hat, diese vorläufigen Mittheilungen zu machen, wird später sein Verfahren ausführlich bekannt machen.

Hr. Dumas theilt zu gleicher Zeit ein Schreiben des Hrn. Thomson mit, worin derselbe ausspricht, die Zahl 75 für C

Digitized by Google

stimme vollkommen mit seinen Ansichten und Versuchen überein, die er über das spec. Gew. der Kohlensäure und des Sauerstoffes angestellt habe. Der Hauptinhalt des Briefes wird durch die wörtliche Abschrift einer frühern Abhandlung von Thomson gebildet, welche in dies. Journ. Bd. VIII. S. 359 mitgetheilt ist. Er schliesst damit, dass das spec. Gew. des Sauerstoffes 1,1111 sei, das des Wasserstoffes 0,0694, das der schwefligen Säure 2,2222 und endlich, dass das Atomgewicht des Stickstoffes statt 0,8852 zu 0,875 angenommen werden müsste. Da es kein Zweifel ist, dass die Zahlen, welche Hr. Thomson als die Basen seiner Hypothesen betrachtet, ungenau sind, so wird man zögern, denselben den Werth beizulegen, den er in ihnen selbst sucht. Wenn man seine Untersuchungsmethode (a. a. O.) mit der des Hrn. Dumas und der des Hrn. v. Wrede vergleichen wird, so wird man nicht einen Augenblick zweifelhaft sein können, welcher von ihnen man Zutrauen schenken soll. M. u. E.

XII.

Neue Thatsachen in Bezug auf die chemische Wirkung des Lichtes.

(Bibliothèque univers. de Genève. No. 62. p. 379.)

Die merkwürdigen Anwendungen der chemischen Wirkung des Lichtes auf Lichtbilder, welche wir Daguerre in Frankreich und Talbot in England verdanken, ziehen immer noch, wie man wohl denken konnte, die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich und veranlassen neue Versuche, entweder in der Absicht, die Wirkungen zu verändern und zu vervielfältigen, oder, was noch schwieriger, die Theorie derselben aufzuklären. Ich fasse in diesem Artikel einen Auszug aus den merkwürdigen Arbeiten von Becquerel zusammen, von denen Biot der Academie der Wissenschaften so eben im Namen einer Commission Rechenschaft gegeben hat und welche neue photographische Verfahrungsarten von unerhörter Schnelligkeit anzeigen, die fast zugleich von Daguerre und Talbot angewandt wurden.

Der Zweck der Abhandlung von Edmund Becquerel ist, zu zeigen, dass Strahlen, welche für sich allein keine che-

Digitized by Google

mische Veränderung auf solche Substanzen hervorbringen könnten, die übrigens gegen den Einfluss des Lichtes sehr empfindlich und bei abgehaltenem Lichte bereitet worden sind, dessenungeachtet die Einwirkung sehr lebhaft fortsetzen können, welche durch Strahlen einer andern Art, selbst während einer ausnehmend kurzen Zeit, begonnen würde. Er zieht daraus die Folgerung, dass man beim Einflusse der chemischen Wirkung die Strahlen in *erregende (rayons excitateurs)* und in *fortsetzende (rayons continuateurs)* eintheilen kann.

Ich will den hauptsächlichsten Versuch, welcher diese wichtige Thatsache beweisen soll, etwas umständlich angeben. In der dunkeln Kammer wird ein langes Blatt von empfindlichem Papier bereitet, indem man es mit einer Auflösung von Bromkalium tränkt, es in einem mit warmem Wasser angefüllten zinnernen Gefässe trocknen lässt und es nachher mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd überzieht. Nach Talbot bildet sich bekanntlich auf diese Weise eine gleichmässig vertheilte Schicht von Bromsilber, welche gegen die Wirkung des Lichtes äusserst empfindlich ist. Der Versuch würde auch, nach Edmund Becquerel, mit Chlorsilber oder mit jodirten Silberplatten gelingen, aber die Wirkungen auf das Brompapier sind schneller und vollständiger.

Wenn das auf diese Weise mit Bromsilber getränkte Blatt gehörig getrocknet worden war, wurde es in zwei Streifen zerschnitten, von denen der eine sorgfältig gegen alles Licht geschützt, der andere in die Camera obscura gebracht und dem Einflusse eines horizontalen Lichtspectrums ausgesetzt wurde, dessen längliche Richtung alle, sowohl sichtbare als unsichtbare Elemente der Sonnenstrahlen, je nach der Ordnung ihrer verschiedenen Brechbarkeit getrennt, enthielt. Nach einiger Zeit zeigt das Papier an den Theilen eine Farbenveränderung, welche den brechbarsten Strahlen ausgesetzt waren, nämlich den blauen, indigblauen, violetten und darüber hinaus in dem von den chemischen Strahlen eingenommenen Raume. Jeder Theil des Papiers aber, welcher den weniger brechbaren Strahlen ausgesetzt war, den grünen, gelben, orangefarbenen oder rothen, zeigte keine merkliche Färbung, selbst nachdem er so lange darin gelassen worden war, bis der übrige Theil des

Digitized by Google

Papiers bereits eine sehr sichtliche schwarze Farbe angenommen hatte.

Es wurde nachher der zweite Streifen des Brompapiers, welcher gegen jede Bestrahlung geschützt worden war, mit einem Stück dicker Pappe bedeckt, das den Streifen des empfindlichen Papiers nach allen Seiten hin überragte, welches aber seiner ganzen Länge nach in Querstreifen zerschnitten worden war, so dass es abwechselnd leere und angefüllte Zonen zeigte. Das auf diese Art theilweise geschützte empfindliche Papier wurde eine äusserst kurze Zeit, kaum eine Secunde, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Wenn nachher das Papier in die dunkle Kammer zurückgebracht und beim Kerzenlichte untersucht wurde, so konnte man schon auf allen Theilen der Oberfläche, welche nicht durch die Pappe bedeckt und daher der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt waren, geringe Spuren von Färbung bemerken. Brachte man aber das auf diese Weise zubereitete empfindliche Papier unter das Spectrum, so nahmen die dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Streifen unter dem Einflusse der nicht sehr brechbaren Strahlen, der grünen, gelben, orangefarbenen oder rothen, sehr deutlich eine schwarze Farbe an, während die dazwischen befindlichen bedeckten Streifen ganz unempfindlich blieben. Im ganzen übrigen Spectrum verbreitete sich dagegen die Färbung, und zwar im ersten Augenblicke deutlicher auf den Streifen, welche durch das Sonnenlicht bestrahlt worden waren, bald auf eine gleichmässige Weise aus. Nach einer gewissen Zeit hatte die Farbe der Streifen, auf welche das Sonnenlicht seinen Einfluss geäussert hatte und welche der Wirkung der weniger brechbaren Theile des Spectrums unterworfen worden waren, ihre höchste Intensität in den grünen Strahlen erreicht. Sie war fast so dunkel als die in den violetten Strahlen. Es hatte sich aber durchaus keine Färbung in denselben grünen Strahlen auf den Streifen des empfindlichen Papiers gezeigt, welche wegen des Schutzes der Pappe dem Sonnenlichte nicht ausgesetzt waren.

Soll dieser Versuch gelingen, so muss man viele Vorsichtsmaassregeln anwenden, um die dunkle Kammer so dunkel wie möglich zu machen. Die Pappe muss dick sein und die Aussetzung an das Sonnenlicht darf nur einen Augenblick dauern. Endlich muss man selbst mit dem Kerzenlichte behut-

Digitized by Google

sam sein, weil es doch vielleicht nicht ganz frei von allem chemischen Einflusse der Erregung ist.

Dieselben Resultate werden erzeugt, wenn man statt der durch das Prisma bewirkten Zertheilungen des Sonnenstrahles gefärbte Gläser gebraucht.

Auch diente rothes Glas, welches, wie sich aus der Untersuchung mit dem Prisma ergab, keinen andern Strahl durchliess als den rothen mit ein wenig Orange, zu folgendem Versuche. Ein Stück Papier wurde unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln in der dunkeln Kammer mit Bromsilber getränkt. Es wurde nachher in zwei Theile zerschnitten und diese nach einander in eine hölzerne Schachtel gebracht, wo sie von einer Metallplatte völlig bedeckt waren, die in der Mitte leere und angefüllte Theile enthielt, welche die Umrisse eines Blumenstrausses bildeten. Die Schachtel wurde hierauf sorgfältig mit einem dicken Brete bedeckt, nachher aus der dunkeln Kammer vor ein nach Norden zu gekehrtes offenes Fenster gebracht. Alsdann wurde das die Schachtel bedeckende Bret nur einen Augenblick weggenommen und dann wieder so schnell als möglich darauf gelegt. Die an den leeren Räumen der Metallplatte befindlichen Theile des empfindlichen Papiers waren auf diese Weise ausserordentlich kurze Zeit dem zerstreuten Lichte eines nebligen und mit Wolken bedeckten Himmels ausgesetzt. Als das Brompapier in die dunkle Kammer zurückgebracht und am Kerzenlichte untersucht wurde, konnte dessenungeachtet, wenn es von verschiedenen Seiten betrachtet wurde, eine äusserst geringe Spur von Lichtbild erkannt werden. Dasjenige von den beiden Stücken Papier, welches diese Spur am deutlichsten zeigte, wurde sorgfältig gegen alles Licht geschützt, um später zur Vergleichung zu dienen. Das andere Stück, worauf das Sonnenlicht weniger Einfluss geäussert hatte, wurde wieder auf den Boden der Schachtel gebracht, in einiger Entfernung mit rothem Glase bedeckt und auf allen Seiten durch mehrere Blätter von schwarzem Papier nicht allein gegen jede mögliche Bestrahlung des Lichtes, sondern selbst gegen den Zutritt der umgebenden Luft geschützt. Der Apparat wurde nachher dem zerstreuten Lichte nach Norden zu und gegen den Zenith ausgesetzt, so dass das Papier dasselbe nur durch das rothe Glas empfangen konnte, nicht allein auf dem Theile seiner Ober-

Digitized by Google

fläche, welcher der directen Bestrahlung bereits einen Augenblick ausgesetzt war, sondern auch auf dem, welcher durch die angefüllten Theile der Metallplatte dagegen geschützt war. Die Aussetzung wurde von 1 Uhr Nachmittag bis 5 Uhr fortgesetzt. Als darauf der Apparat in der Dunkelheit aus einander genommen wurde, so erschien das Bild des Strausses sichtlich schwarz auf einem weissen Grunde. Die Theile des Brompapiers, welche die directe Einwirkung erlitten hatten, waren allein schwarz geworden, während alles Uebrige keine merkliche Färbung zeigte. Das andere, im Dunkeln aufbewahrte Stück Papier war in seinem ursprünglichen Zustande geblieben und das Bild des Strausses war darauf nicht deutlicher geworden, so dass die Vergleichung der beiden Stücke Papier einen auffallenden Contrast darbot. So hatte sich unter dem Einflusse der rothen Strahlen in Abwesenheit des Gegenstandes das Bild entwickelt. Es musste daher in einem bestimmten, wiewohl unsichtbaren Zustande darauf vorhanden sein, indem es durch die momentane Einwirkung des directen Sonnenlichtes erzeugt wurde, und damit es auf dem weissen Papier sichtbar werden konnte, musste das Brompapier, welches auf seinem ganzen bedeckten Theile gegen die rothen Strahlen unempfindlich geblieben war, fortgefahren haben, an den einen Augenblick dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Theilen Eindrücke aufzunehmen unter dem Einflusse der nämlichen Strahlen, die auf das empfindlichste Papier durchaus keine Wirkung äussern.

Es war interessant, zu erfahren, ob die Neigung, unter dem Einflusse von Strahlen, welche keine chemische Wirkung äussern, eine Färbung fortzusetzen, die durch eine so kurze Aussetzung an das Sonnenlicht vielmehr angeregt als wirklich begonnen wurde, einige Zeit dauere. Um eine gewisse Ueberzeugung davon zu erhalten, wurde der vorige Versuch bei äusserst trübem Wetter wiederholt, und die beiden Papiere zeigten, nachdem sie dem Lichte des Himmels eine sehr kurze Zeit hindurch ausgesetzt worden waren, keine sichtliche Spur von einem Blumenstrausse. Eins von den beiden zeigte jedoch ein sehr nettes Bild unter dem Einflusse des rothen Lichtes. Dieses Bild, welches im Dunkeln aufbewahrt wurde, hatte 5 Tage, nachdem es untersucht worden war, durchaus keine Veränderung erlitten. Das andere Stück von demselben Papiere,

Digitized by Google

welches auch gegen jede Bestrahlung geschützt worden war, zeigte nach 6 Tagen eben so wenig eine Spur von einem Bilde und schien sich in seinem ursprünglichen Zustande zu befinden. Sie wurden beide den ganzen sechsten Tag hindurch der Wirkung des rothen Lichtes ausgesetzt. Das Papier, welches den Einfluss davon bereits empfunden hatte und das ein deutliches Bild zeigte, fuhr fort, in den Theilen Eindrücke aufzunehmen, welche der Wirkung des directen Lichtes ausgesetzt waren. Der Abdruck der leeren Räume der Metallplatte hatte sich darauf durch eine bedeutend dunklere Farbe verstärkt. Die locale Prädisposition gegen die chemische Einwirkung des Lichtes hatte daher fortgedauert. Das andere Stück Papier, obwohl es dem Auge, ehe es der chemischen Einwirkung des rothen Lichtes unterworfen wurde, völlig weiss zu sein schien, hatte doch eine specielle Modification von unbekannter Beschaffenheit erlitten. In der That nahm das ganze Papier unter dem Einflusse dieses Lichtes eine deutliche Farbe an. Jedoch zeichnete sich, ungeachtet dieser anscheinenden Verwirrung, der Abdruck des Blumenstrausses noch sehr gut durch eine stärkere Farbe auf diesem gefärbten Grunde aus. Hieraus folgte, dass die locale Erregbarkeit auch fortgedauert hatte.

Dieser Versuch war von Arago, einem Mitgliede der Commission, in der Absicht angegeben worden, um sich zu überzeugen, ob das von dem Papiere angenommene Vermögen, unter dem rothen Glase eine locale Färbung anzunehmen, nicht von einer vibrirenden Bewegung herrühre, welche durch die directe Bestrahlung an den Theilen, die sie getroffen habe, erregt worden sei. Diese Bewegung konnte in den rothen Strahlen, während sie dauert, fortgesetzt werden, sie konnte aber nicht darin entstehen, wenn sie durch eine mehrtägige Ruhe im Dunkeln aufgehört hatte. Nun scheint aber, da die locale Prädisposition des Papiers, Eindrücke in den rothen Strahlen aufzunehmen, fortgedauert hatte, die scharfsinnige Annahme Arago's das Phänomen nicht erklären zu können.

Es ist, wie Biot zeigt, vielleicht nicht nöthig, um sich von den von Becquerel entdeckten merkwürdigen Wirkungen Rechenschaft zu geben, den von ihm aufgestellten Unterschied zwischen erregenden und fortsetzenden Strahlen anzunehmen und sie so wie er auszudrücken, nämlich dass Strahlen,

Digitized by Google

welche ursprünglich auf das empfindliche Papier keine Wirkung äussern können, sehr geeignet sind, diese Wirkung fortzusezzen, wenn sie von anderen begonnen wurde. Da es einleuchtend ist, dass die gegen die Wirkung des Lichtes empfindlichen Substanzen durch Erleidung eines Eindruckes ihre chemische Natur verändern, so ist es sehr wohl möglich, dass das Bromsilber des einen Augenblick dem Sonnenlichte unterworfenen Theils des Papiers von dem ursprünglichen Bromsilber verschieden geworden ist. Es kann daher eine Modification erlitten haben, die es gegen Theile der Sonnenstrahlen empfindlich macht, die zuvor keine Wirkung darauf äusserten. Diese Ansicht gesellt die von Becquerel entdeckten neuen Thatsachen den bereits bekannten zu, welche beweisen, dass dieselben chemischen Agentien, z. B. unterschwefligsaures Natron, ganz verschieden auf die mehr oder weniger angegriffenen Theile des empfindlichen Papiers und auf diejenigen einwirken, welche sich noch in ihrem ursprünglichen Zustande befinden.

Becquerel hat sich auch durch directe Versuche überzeugt, dass die Eindrücke, welche durch die das elektrische Licht begleitenden Strahlen auf das Brompapier augenblicklich erzeugt waren, durch die Strahlen des Sonnenlichtes fortgesetzt wurden.

Er zeigt auch an, dass es ihm gelungen sei, dieselbe Prädisposition, einen localen Eindruck in den weniger brechbaren Strahlen aufzunehmen, dadurch mitzutheilen, dass er das Papier nicht mehr dem directen Sonnenlichte aussetzte, sondern blos dem unsichtbaren Theile des Spectrums in den diesseits des violetten Strahles befindlichen chemischen Strahlen. Als das Papier nachher wieder in die rothen Strahlen zurückgebracht wurde, ohne dass es dem Einflusse eines andern Lichtes ausgesetzt worden war, fuhr das empfindliche Papier fort, sich zu färben.

Das nach der ersten Methode von Talbot mit Chlorsilber getränkte Papier hatte nach diesem Physiker durch das künstliche Licht einer grossen Lampe nur einen schwachen Eindruck erlitten. Es war ganz natürlich, zu glauben, dass das Brompapier, welches noch empfindlicher ist, einen desto deutlichern Einfluss erlitte. Die Mitglieder der Commission wollten ihn darthun, um über die wahrscheinliche Wirkung der Kerze urtheilen zu können, welche während der Vorbereitung zu den

Versuchen den Beobachtern zum Leuchten diente. Sie setzten daher, wie vorher, zwei Stücke von demselben Papier, das durch Bromsilber empfindlich gemacht worden war, der Wirkung des zerstreuten Lichtes unter der ausgeschnittenen Metallplatte aus. Eins der Stücke wurde gegen jedes Licht geschützt, das andere wurde in der dunkeln Kammer den Strahlen einer Locatellilampe mit drei Schnäbeln, welche mit einem metallenen Reflector versehen war, ausgesetzt. Dieses letztere Papier färbte sich in wenig Minuten merklich, indem die Wirkung an den Theilen begann, welche den Eindruck des Sonnenlichtes durch die leeren Räume der Metallplatte empfangen hatten, und das Bild des Blumenstrausses wurde auf einem noch weissern Grunde deutlich sichtbar. Nach und nach fing auch das übrige Papier sich zu färben an, und da die Farbe des Strausses eine gewisse Intensität nicht überschritten hatte, so verlor sich das Bild allmählig in eine auf dem ganzen Papier gleichmässig verbreitete Färbung. Letztere besass weit weniger Intensität als die durch das directe Sonnenlicht erzeugte.

Man kann aus diesem Versuche schliessen, dass das künstliche Licht auf sehr empfindliches Papier einen gewissen chemischen Einfluss besitzt, und dass man daher bei seiner Zubereitung Kerzen oder Lampen nur mit der äussersten Vorsicht anwenden muss. Ihre Wirkung kann in der That bei dem Silbersalze eine specielle Erregbarkeit veranlassen oder eine geringe chemische Modification bei demselben herbeiführen, die es für Färbung unter Umständen empfänglich machen kann, unter denen es ohne diesen prädisponirenden Einfluss keine gezeigt hätte.

In der Sitzung am 4. Januar dieses Jahres zeigte Arago der Academie der Wissenschaften an, dass es Daguerre gelungen ist, in einer sehr kurzen Zeit, z. B. in 1 oder 2 Secunden, ein Lichtbild zu erhalten und dass er bald seine Verfahrungsarten bekannt machen wird. Dadurch wird es möglich sein, bewegliche Gegenstände, wie z. B. durch einen Sturm heftig bewegtes Wasser, segelnde Schiffe, Wolken, durch den Wind bewegte Bäume u. s. w. zu copiren. Es wird auch weit leichter sein, das Daguerrotyp auf Darstellung genauer Portraits anzuwenden.

In einem Briefe Talbot's an Biot, welcher in der am

18. Januar gehaltenen Sitzung der Academie vorgelesen wurde, zeigt dieser Physiker eine der Entdeckung Daguerre's analoge Entdeckung an. Er sagt, dass er die Empfindlichkeit des Papiers gegen das Licht ausserordentlich, *wenigstens um das Hundertfache*, vermehrt habe, was ihm gestatte, die Bilder in der dunkeln Kammer mit ausserordentlicher Geschwindigkeit zu fixiren. Er spricht von 8 Secunden im October und vermuthet, dass im Sommer die dazu erforderliche Zeit noch geringer sein wird. Dieses Papier, dem zerstreuten Lichte selbst bei mit Wolken bedecktem Himmel ausgesetzt, färbt sich augenblicklich.

Daguerre und Talbot haben es sich vorbehalten, späterhin die neuen von ihnen entdeckten Mittel vollständiger bekannt zu machen, damit das photographische Verfahren eine häufigere Anwendung erleide. Diese Mittel sind augenscheinlich von verschiedener Beschaffenheit, und die von Talbot scheinen sich darauf zu beschränken, dem gegen das Licht empfindlichen Papiere eine noch grössere Empfindlichkeit zu geben.

Daguerre's Verfahrungsarten sind völlig unbekannt. Aber es geht, wie Biot zeigt, aus Becquerel's Versuchen hervor, dass die Bilder auf die Platten und das empfindliche Papier bereits gezeichnet sind, wiewohl auf eine unsichtbare Weise, gleich von den ersten Augenblicken an, wo die Lichtstrahlung auf ihre Oberfläche einwirkt. Man darf daher hoffen, zu dem gewünschten Resultate einer ausserordentlichen Geschwindigkeit bei den Lichtbildern dadurch zu gelangen, dass man später, in Abwesenheit des Gegenstandes selbst, den ersten Eindruck entweder, wie Becquerel es gemacht hat, durch Bestrahlungen verstärkt, welche auf die Theile der nicht angegriffenen Oberfläche nicht einwirken, oder durch die Entdeckung und Anwendung von chemischen Reagentien, welche nur auf die Theile des Silbersalzes einwirken, die diese erste und so geringe Modification nicht erlitten haben. Wir müssen die im Namen Daguerre's von Arago angekündigten Mittheilungen abwarten, um zu sehen, ob er durch Betrachtungen und Mittel von dieser Art zu dem interessanten Resultate gelangt ist, wovon er das Publicum in Kenntniss gesetzt hat.

Digitized by Google

XIII.

Beiträge zur Galvanoplastik.

Von

C. A. GERLACH.

Bei der Anfertigung galvanoplastischer Gegenstände sind mir verschiedene auffallende und, wie mir scheint, für die Wissenschaft sowohl wie für die Praxis nicht ganz uninteressante Erscheinungen aufgestossen, welche ich hier mitzutheilen die Ehre habe. Wenn gleich ich nun zwar schon zu Anfange bemerken muss, dass ich über die Ursache dieser Erscheinungen keine Rechenschaft zu geben im Stande bin, so möchte ich doch hierdurch auf dieselben aufmerksam machen und zugleich den Wunsch aussprechen, dass diese so auffallenden und bei Anfertigung galvanoplastischer Gegenstände wesentlichen Erscheinungen auch von anderer Seite aufgefasst, weiter verfolgt und ihre Ursachen zum Nutzen der Wissenschaft und der Praxis ergründet werden möchten.

Bekanntlich besitzt das nach Jacobi's und Spencer's Verfahren auf galvanischem Wege ausgeschiedene Kupfer eine grosse Härte, Sprödigkeit und Zerbrechlichkeit, welche Eigenschaften, je nach der Stärke des dabei angewandten Stromes, mehr oder weniger hervortreten; allein selbst bei dem schwächsten Strome wird das ausgeschiedene Kupfer immer noch so spröde, dass es nicht um eine scharfe Kante gebogen werden kann, ohne zu zerbrechen. Durch das Ausglühen des Kupfers werden nun zwar die eben erwähnten Eigenschaften aufgehoben und das Kupfer vollkommen geschmeidig und weich, vorausgesetzt, dass der gebildete Kupferniederschlag nicht durch einen zu starken Strom grobkörnig oder durch gebildetes Kupferoxyd (?) und pulverförmiges Kupfer *) zu brüchig

*) Das Auftreten *pulverförmigen* Kupfers findet gewöhnlich bei *horizontal* eingelegten Gegenständen statt. Wenn nämlich von der Zinkplatte in der mit Thierblase verbundenen Zelle fein zertheiltes Zink auf die Thierblase niederfällt, so scheidet solches auf der entgegengesetzten, der Kupfervitriollösung zugewandten Seite der Blase, Kupfer in Pulverform aus, welches alsdann auf den darunter liegenden Gegenstand niederfällt und in dem sich bildenden Kupferanflug mit einwächst, also

Digitized by Google

sei; allein das Auffallende dabei ist, dass sich das Kupfer durch das Ausglühen *sehr beträchtlich ausdehnt*, ohne sich beim Erkalten wieder zusammenzuziehen. Schon beim ersten Anblicke eines kleinen, auf galvanischem Wege dargestellten ausgeglühten Gegenstandes springt diese Grössendifferenz, mit dem Originale verglichen, auffallend in die Augen. Ein Kupferstreifen von $5\frac{1}{2}$ Zoll Länge hatte sich nach dem Glühen um $\frac{1}{4}$ Zoll ausgedehnt, was also bei einem Streifen von 22 Zoll Länge einen *ganzen* Zoll betragen würde.

Es verdient dieser Umstand alle Berücksichtigung, namentlich beim galvanischen Copiren *gravirter* Kupferplatten, falls die Copien zum Kupferdruck bestimmt sind, denn eine unausgeglühte Platte kann beim Durchgehen durch die Druckerpresse zerbrechen; wird die Platte aber zuvor ausgeglüht, so wird dieselbe dadurch erstens zu weich, um eine Anzahl guter Abdrücke liefern zu können, zweitens wird das Bild grösser, und drittens, was das Schlimmste ist, es entsteht, wenn die Platte ungleich dick ist, sich also beim Glühen ungleich ausdehnt, ein Zerrbild. Es scheint diese Eigenschaft des auf galvanischem Wege ausgeschiedenen Kupfers, nämlich unter gewissen Umständen hart und spröde und durch's Ausglühen weich und geschmeidig aufzutreten, mit der des Stahles Aehnlichkeit zu haben. Der gehärtete Stahl ist bekanntlich spröde und zerbrechlich, wird aber durch's Glühen, also durch die Einwirkung einer sehr hohen Temperatur, weich und geschmeidig. Diese letztgenannten Eigenschaften stehen jedoch in einem bestimmten Verhältnisse zu der angewandten Wärme, d. h. je weniger sich dieselbe der Glühhitze nähert, desto weniger verliert der Stahl an Härte, und man hat es ganz in seiner Gewalt, demselben irgend einen bestimmten Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit durch das Erwärmen zu geben. Ich bin nun der Ansicht,

---

keine regelmässige Krystallisation zulässt, wodurch dann der Kupferniederschlag leicht brüchig wird. Eben so schien es mir, dass, wenn die Zinklösung durch irgend eine kleine Oeffnung der Thierblase oder vermöge ihrer grössern specifischen Schwere durch die Poren der Scheidewand zu der Kupferlösung dringen kann, der Kupferanflug jedesmal brüchig wird, und ich glaube mich hierin nicht getäuscht zu haben.

Digitized by Google

dass das galvanische Kupfer bei verschiedenen Temperaturen, welche unter der Glühhitze desselben liegen, verschiedene Grade der Festigkeit und Weichheit annimmt, und dass man demselben dadurch die nöthige Härte und Geschmeidigkeit zu geben im Stande ist. Nach einem Versuche zu schliessen, möchte ich annehmen, dass unter gewissen Umständen die Erhitzung einer galvanischen Kupferplatte bis zur Temperatur des schmelzenden Zinns (circa 182° R.) hinreicht, dem Kupfer die zum Drucken erforderliche Eigenschaft zu geben *). Eine zweite auffallende und räthselhafte Erscheinung, die ich hier ebenfalls erwähnen will, besteht darin, dass der sich bildende Kupferüberzug an *der* Seite, an welcher der Leitungsdraht befestigt ist, am dünnsten, und an der dieser gegenüber befindlichen oder am weitesten von dem Leitungsdrahte entfernten Seite am dicksten wird, gleichviel, ob der zu überziehende Gegenstand (z. B. eine Platte) senkrecht oder horizontal in die Kupferlösung eingebracht ist, oder ob der Leitungsdraht an dem obern oder untern Theile der senkrechten Platte befestigt ist, d. h. ob der elektrische Strom in die Platte abwärts oder aufwärts einströmt. Der Ueberzug ist gewöhnlich in der Nähe des Leitungsdrahtes noch sehr dünn, wenn er an weiter entfernteren Puncten schon ziemlich stark erscheint. Ein senkrecht in die Kupferlösung eingehängter Draht wird an seinem untern Ende am dicksten und nimmt kegelförmig nach oben hin ab. Wird aber der Draht vor dem Einhängen in die Kupferlösung erst senkrecht abwärts und dann wieder aufwärts (heberförmig) gebogen, so wird das obere Ende des *aufwärts* gehenden Theils am dicksten und nimmt nach unten hin ab. Es folgt hieraus die Regel, dass man entweder *zwei* Leitungsdrähte an *gegenüberstehenden* Seiten anbringen, oder, wenn die Aufleitung längere Zeit von einer Seite statt-

*) Das bei diesem Versuche angewandte Kupfer hatte ein sehr fein krystallinisches (feinkörniges) Gefüge. Es versteht sich jedoch von selbst, dass, je nachdem man, wie beim Stahle, ein von Ursprung aus härteres oder weicheres Kupfer vor sich hat, man einen grössern oder geringern Hitzegrad wird anwenden müssen, dass also das eine bei der Temperatur des schmelzenden Zinns, das andere bei der des schmelzenden Bleies u. s. w. den gewünschten Grad der Weichheit erlangen wird.

Digitized by Google

gefunden hat, den Leitungsdraht an der dieser entgegengesetzten andern Seite befestigen müsse.

Eine dritte zu erwähnende, für den Beobachter zwar interessante, aber für den Praktiker unangenehme Erscheinung ist *die Bildung linien- und streifenartiger* Auswüchse auf der Rückseite des galvanischen Kupferüberzuges. Wenn es sich nämlich darum handelt, einen Gegenstand mit einer dünnen, glatten Kupferlage zu überziehen, wobei die Aussenseite des Kupfers die Hauptrolle spielen soll, dann wird durch das Erscheinen solcher linearen Auswüchse oft die ganze Arbeit verdorben, und Mühe und Fleiss waren umsonst angewandt.

Gehen wir näher auf die Erscheinung und die Beseitigung dieser linienartigen Auswüchse ein, so haben wir uns vor Allem zwei Aufgaben zur Lösung zu stellen, nämlich: 1) die Erforschung der *Art*, wie solche Linien *entstehen*, und 2) die Erforschung der *Ursache* ihrer Entstehung.

Wenn ich nun gleich nicht im Stande bin, diese Aufgaben zu lösen, so will ich doch wenigstens versuchen, dasjenige mitzutheilen, was mir, in Folge öfterer Beobachtung, hierüber zur eignen Ansicht geworden ist.

Die *Art* der Entstehung dieser linien- und streifenartigen Auswüchse scheint unter verschiedenen Umständen *verschiedenen*, aber *bestimmten* Gesetzen zu unterliegen. Folgende Erscheinungen hatte ich öfters, wenn sich Linien bildeten, wahrzunehmen und zu beobachten Gelegenheit, ohne jedoch angeben zu können, ob sich die zu erwähnenden Erscheinungen unter *anderen* Umständen *anders* gestalten möchten.

1) Die Vegetation eines jeden dieser linienartigen Auswüchse begann in einem Puncte und ging bei senkrecht eingehängten Platten in gerader Linie fort, und zwar, wenn der Leitungsdraht am *obern* Theile der Platte befestigt war, wie mir schien, *senkrecht abwärts* und im *entgegengesetzten* Falle *senkrecht aufwärts*.

2) Bot sich dem Entstehungspuncte einer Linie Gelegenheit dar, sich bei seiner fernern Ausbildung an den zu überziehenden Körper anzulehnen, so wuchs derselbe auf- oder abwärts als Linie fort, gleich wie das Epheu an einer Mauer, und diess war stets bei senkrecht in den galvanischen Apparat eingestellten Gegenständen der Fall.

Digitized by Google

3) Fand der Entstehungspunct bei seiner fernern Ausbildung die eben erwähnte *Rücklehne in senkrechter* Lage nicht, so vegetirte er auf sich selbst fort zu einem warzen-, rosen-, zapfen-, knospen- oder astartigen Auswuchse. Deshalb entstehen die erwähnten linienartigen Auswüchse *immer nur bei senkrecht*, nie aber bei horizontal eingelegten Gegenständen. Hatten jedoch die horizontal eingelegten Gegenstände (z. B. die vertiefte Form eines *haut-Reliefs*) einzelne senkrechte oder aus der horizontalen in die senkrechte Lage übergehende Partien, so fand bei diesen einzelnen Stellen ebenfalls ein linienartiger Auswuchs statt.

4) Bei *senkrecht* in die Kupferlösung eingehängten Drähten, so wie bei cylinderartig gestalteten Gegenständen von grösserm Durchmesser ging die linienartige Vegetation, wie es schien, ebenfalls *auf-* oder *abwärts*, je nachdem der elektrische Strom von oben oder von unten in dieselbe eintritt, und zwar in *der* Art, dass von dem Entstehungspuncte zwei Linien auswuchsen, deren eine den Draht oder Cylinder in diagonaler Richtung *rechts*, die andere aber *links* umliefen, um sich an der dem Entstehungspuncte gegenüberliegenden Seite des Drahtes wieder unter einem Winkel zu vereinigen. Sämmtliche Entstehungspuncte fielen dann gewöhnlich in eine Linie, eben so die Schliessungspuncte. Bei fortgesetzter oder gestörter Vegetation arten jedoch diese linienartigen Auswüchse öfters aus und es ist dann ihre ursprüngliche Textur schwer mehr zu erkennen. Oefters habe ich wahrgenommen, dass die Oberfläche des Körpers, auf welchem sich linienartige Auswüchse bilden wollten, sich erst mit dunkleren und helleren Streifen und Bändern überzogen und dass dann die Vegetation diesen vorgezeichneten Weg einschlug.

So weit meine bisherigen Beobachtungen über die *Art* der Entstehung jener streifenartigen Auswüchse.

Was nun die *Ursache* ihrer Entstehung anlangt, so bin ich nicht im Stande, auch nur eine Hypothese darüber aufzustellen. Man schrieb die Entstehung dieser linienartigen Auswüchse einem zu starken Strom zu, allein ich habe öfters bei einem *schwachen* Strome (d. h. bei einer Ablenkung der Galvanometernadel um circa 30°) und unter Anwendung eines und desselben Apparates bald linienartige Auswüchse so wie starke

Digitized by Google

Kupfervegetation erhalten, bald keine, öfters bei *schwächerem* Strome *Auswüchse* und bei *stärkerem* — *keine.*

Eine vierte Erscheinung war folgende: Einige Male habe ich bemerkt, dass sich auf dem eingehängten Gegenstande (einem kleinen aus Modelirwachs gegossenen und mit Graphitstaub eingeriebenen Pfeifenkopfe), nachdem derselbe bereits mit einem dünnen Kupferanfluge überzogen war, während der Nacht viele halbkugelförmige blankpolirte Grübchen von der Grösse eines kleinen Stecknadelkopfes gebildet hatten, welche von sich an diesen Stellen angesetzten Gas- oder Luftbläschen entstanden zu sein schienen. Am Tage konnten sich diese Bläschen nicht ansetzen, da die Gegenstände während desselben öfters zur Besichtigung aus der Kupferlösung herausgenommen wurden. Wie diese Bläschen aber auf dem Gegenstande entstanden sein mögen, ist räthselhaft. Sollte vielleicht, da die angewandte Zinkplatte im Vergleich zu dem zu überziehenden Gegenstande sehr gross war, eine so starke Wasserstoffgasanhäufung stattgefunden haben, dass solches an dem Kupferanfluge in Bläschen auftrat?

Schliesslich glaube ich noch einige Bemerkungen über die zur Anfertigung galvanoplastischer Gegenstände anzuwendende Kupfervitriollösung beifügen zu dürfen. Es ist nämlich bei Erzeugung galvanoplastischer Gegenstände Bedingung, dass die Kupfervitriollösung (wenigstens bei Anwendung eines *einfachen* galvanischen Plattenpaares) stets *gesättigt* und *neutral* (ohne freie Schwefelsäure) sei. Den erstern Zweck erreicht man gewöhnlich dadurch, dass man in die bereits gesättigte Kupfervitriollösung Säckchen mit kleinen Kupfervitriolkrystallen einhängt. Allein nur das während des galvanischen Processes durch Zerlegung des Kupfervitriols frei gewordene Wasser vermag sich mit diesen eingehängten Krystallfragmenten zu verbinden, d. h. sie aufzulösen, wogegen die frei gewordene Schwefelsäure keine Verbindung mit denselben mehr einzugehen im Stande ist und sich folglich als freie Säure in der Lösung anhäuft, wodurch diese letztere dann nicht mehr neutral sein kann. Man hat nun zwar vorgeschlagen, zur Bindung dieser freien Säure von Zeit zu Zeit Stückchen reiner Thonerde in die Kupfervitriollösung zu bringen, allein dadurch wird solche leicht verunreinigt. Ich bin daher der Ansicht, dass, um beide

Digitized by Google

Zwecke, nämlich Sättigung und Neutralisation der Kupferlösung, stets gleich zu erhalten, es am vortheilhaftesten sein dürfte, mit *Kupferoxyd* (Kupferhammerschlag) gefüllte Säckchen in die Kupfervitriollösung einzuhängen.

XIV.

Bemerkungen über das Leuchtgas.

Von

Dr. PENOT.

(Bulletin de Mulhausen. No. 66. p. 26.)

Von allen Arten, die man anwendet, um sich künstliches Licht zu verschaffen, erzeugt keine ein so helles Licht als die Verbrennung des Doppeltkohlenwasserstoffes. Auch ist jetzt die Gasbeleuchtung ziemlich schnell in den bedeutendsten Städten von Europa eingeführt worden. Jedoch scheint mir die Fabrication des Gases noch nicht den Grad von Vollkommenheit, dessen sie fähig ist, erreicht zu haben, und diese Frage bleibt, wenigstens für viele Orte, noch zu erörtern übrig. Da ich einige Zeit verschiedene Versuche mit dieser Fabrication im Laboratorium angestellt habe, so lege ich jetzt die Resultate derselben vor. Es wird sich dadurch ergeben, ob sie einige Wichtigkeit haben und ob sie eine nützliche Anwendung im Grossen finden können.

Ich richtete zuerst meine Untersuchungen auf die grössere oder geringere Menge Wasser, welche die der Destillation unterworfene Steinkohle enthalten, so wie auf den Einfluss, den diese Feuchtigkeit auf die Menge des Gases haben kann. Ich machte den Versuch mit Kohlenklein, das ich aus den Schiffen erhielt, so wie es in dem Bassin von Mühlhausen angekommen war, und fand, nachdem ich es bei einer gelinden Wärme getrocknet hatte, dass es noch 10 p. C. Wasser enthielt. Ich feuchtete nachher eine andere Portion derselben Steinkohle so lange an, bis sie das feuchte Aussehen erhalten hatte, das sie gewöhnlich annimmt, wenn sie einige Zeit dem Regen ausgesetzt war. Sie enthielt alsdann 21 p. C. Wasser.

Ich glaube nicht, dass man auf diesen Umstand Rück-

Digitized by Google

sicht genommen hat bei den verschiedenen Versuchen, die man im Grossen angestellt hat, um entweder die von verschiedenen Steinkohlensorten erzeugte relative Wärmemenge zu bestimmen, oder die Vortheile zu beurtheilen, welche eine Veränderung der Heizapparate herbeiführen könnte. Ich weiss nicht, ob die Zahl 21 p.C. immer das Maximum sein würde. Nimmt man aber an, dass 100 Kilogr. einer auf diese Weise angefeuchteten Steinkohle in Wirklichkeit nur 79 Kilogr. trockne Kohle enthalten, so sind, wenn man 4 Kilogr. nöthig hat, um die 21 Kilogr. Wasser abzudampfen, nur noch 75 Kilogr. Kohle vorhanden, welche eine nützliche Wirkung erzeugen können. Es findet daher ein Unterschied von 25 p.C. statt.

Ich glaube nicht, dass man jemals, besonders bei Versuchen, Steinkohlen angewandt hat, die so wie die erwähnten angefeuchtet waren. Ich fürchte aber, dass man, weil die Steinkohle nicht getrocknet wurde, doch Fehler sich zu Schulden kommen lassen konnte, die sich vielleicht bis auf 10 oder 12 p.C. belaufen. Die Beobachtung lehrt zugleich, wie vortheilhaft es ist, die Steinkohle, welche man als Brennmaterial gebrauchen will, in Schuppen aufzubewahren. Sie trocknet darin und ist nicht so sehr der Verschlechterung unterworfen, die einige Arten erleiden, wenn sie dem Wechsel des Wetters ausgesetzt werden.

Ich komme jetzt auf die Bereitung des Leuchtgases zurück. Ich destillirte die 10 p.C. Wasser enthaltende Steinkohle bis zur gänzlichen Erschöpfung. Nachdem das Gas auf die gewöhnliche Weise gereinigt worden war, wurde es in Glokken, jede von 5 Liter Inhalt, gelassen, von wo es unmittelbar in eine mit einem Hahne versehene Glocke geleitet wurde, um es zu verbrennen. Durch dieses Fractioniren wurde ich in den Stand gesetzt, die Qualität des zu verschiedenen Zeitpuncten der Destillation erzeugten Gases zu beurtheilen. Ich erhielt von 1 Kilogr. dieser Steinkohle:

Gas von guter Qualität, das mit einer weissen und lebhaften Flamme verbrannte	160 Liter
Gas von schlechter Beschaffenheit, welches eine rothe glanzlose Flamme gab	92 Liter
Summe	252 Liter,

wovon blos 160 Liter zum Leuchten hätten gebraucht werden

Digitized by Google

können, so dass mit der Destillation nach Erzeugung derselben hätte aufgehört werden müssen. Ich glaube, dass man in jeder Fabrik auf praktischem Wege den günstigsten Zeitpunct gefunden hat, bei welchem man die Retorten wieder füllen muss. Als Rückstand dieser Operation erhielt ich 632 Gr. Coaks.

Nachdem ich eine Portion von derselben Steinkohle getrocknet hatte, so erhielt ich auf jedes Kilogramm:

Gas von guter Qualität	240 Liter
Gas von schlechter Qualität	92 —
Summe	332 Liter.

Wenn daher eine 10 p.C. Wasser enthaltende Steinkohle bei der Destillation nur 160 Liter oder 4,67 Cubikfuss Gas von guter Qualität auf das Kilogr. gab, so lieferte dasselbe Gewicht von getrockneter Steinkohle 240 Liter oder 7 Cubikfuss, d. h. gerade noch ½ mal so viel. Ich erhielt bei dieser Operation 668 Gr. Coaks, welches eine etwas geringere Menge als die von der angefeuchteten Kohle erhaltene war, wenn man nur die wirkliche Menge der destillirten Kohle berücksichtigt. Allerdings liess sich erwarten, dass, wenn man mehr Gas erhält, weniger Coaks zurückbleiben würden. Endlich dauerte die Destillation bei trockner Steinkohle nicht so lange als bei der feuchten, wodurch Zeit und Brennmaterial erspart wird.

Den bei der Behandlung der trocknen und der angefeuchteten Steinkohle aufgefundenen so grossen Unterschied muss, wie ich glaube, man dem Umstande beimessen, dass, weil im Anfange der Operation ein grosser Theil der Wärme zum Verdampfen des Wassers angewandt wird, die Temperatur der Retorten niedriger ist und daher eine beträchtliche Menge von Theer überdestillirt, ohne sich zu zersetzen. Auch habe ich bemerkt, dass man in diesem Falle länger warten muss, ehe das Gas in reichlicher Menge ankommt. Auch habe ich bereits erwähnt, dass die ganze Operation länger dauert. Vielleicht erhält man keine so grosse Differenz im Grossen, wo die Retorten wieder gefüllt werden, während sie noch rothglühend sind. Ich bin aber überzeugt, dass es immer äusserst vortheilhaft sein wird, die Steinkohle vor ihrer Anwendung zu trocknen. Nichts würde übrigens leichter sein, als diess ohne Kosten zu bewerkstelligen, weil man blos jeden Tag neben den Oefen die Steinkohlen, welche man den folgenden Tag destilliren will, auszubreiten braucht.

Digitized by Google

Es reicht aber noch nicht hin, eine grosse Menge von Gas zu erhalten, sondern man muss auch auf seine Qualität Rücksicht nehmen. Die Käufer bedürfen nicht blos einer bestimmten Menge von Doppeltkohlenwasserstoff, sondern einer gewissen Lichtmasse. Daher öffnet ein Jeder die Hähne seiner Röhren mehr oder weniger, um immer dieselbe Helligkeit zu erhalten. Auf diese Weise ersetzt man durch einen stärkern Strom, was ihm an der Qualität abgeht. Man würde sich daher irren, wenn man blos die Menge des erhaltenen Gases messen wollte. Man muss vielmehr diese Zahl mit der der Leuchtkraft des Gases verbinden, die man im Allgemeinen dadurch erhält, dass man sie mit dem von einer Lampe gegebenen Lichte vergleicht.

Ich will jetzt einen Augenblick bei der Art verweilen, wie man das Gas in den Gasbereitungsanstalten misst, da sie ziemlich mangelhaft ist, so dass daraus bedeutende Irrthümer entstehen. Bekanntlich geschieht diess durch einen Gasometer, dessen Höhe in gleiche Theile getheilt ist. Diese Eintheilung ist nicht genau, aber der daraus entstehende Irrthum ist ganz unbedeutend. Nicht so verhält es sich mit der Temperatur, auf die man gewöhnlich keine Rücksicht nimmt, und die doch, wie wir gleich sehen werden, auf das Gasvolumen einen bedeutenden Einfluss hat. Ich muss bemerken, dass es hierbei nicht blos darauf ankommt, die Ausdehnung des Gases zu beachten, sondern auch die Tension des Wasserdampfes, womit das Innere des Gasometers immer gesättigt ist und die mit der Temperatur sehr zunimmt. Um daher wirklich vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man das Volumen des trocknen Gases bestimmen und auf die Temperatur von 0° reduciren.

Es ist leicht, die Formel aufzufinden, welche dieser Berechnung zum Grunde liegt. Da sich die Volumina zu einander wie die Höhen verhalten, so haben wir nur diese Zahlen zu berücksichtigen. Es sei daher h die Höhe des mit Doppeltkohlenwasserstoff bei der Temperatur t angefüllten Gasometers, P der äussere Druck, f die Tension des bei t° gesättigten Dampfes und h′ die Höhe, wenn das Gas trocken und auf 0° reducirt ist. Da das Gefäss ausdehnbar ist, so sind die Volumina dem Drucke proportional, und wir haben

$$h' : h = P : P\,(1 + at) + f,$$

wobei a der Coëfficient von der Ausdehnung des Gases ist. Ich leite daraus ab:

$$h' = h \frac{P}{P(1+at)+f.}$$

Sollte es ganz genau sein, so müsste noch der Druck und die Ausdehnung des Gasometers berücksichtigt werden, so wie der Unterschied der Höhe des Wassers auswendig und inwendig. Dadurch würde aber die Formel zu complicirt und doch das Endresultat nur sehr wenig verändert werden.

Um die Wichtigkeit dieser Formel zu zeigen, will ich sie auf ein besonderes Beispiel anwenden. Bekanntlich sind die Gasometer von Eisenblech und gewöhnlich schwarz, so dass, wenn sie einige Stunden der directen Einwirkung der Sommersonne ausgesetzt werden, sie eine hohe Temperatur annehmen, welche man ohne Uebertreiben zu 40° anschlagen kann. Hr. Roux, ehemaliger Geschäftsführer der Gasbereitungsanstalt unserer Stadt, hat mir mitgetheilt, dass sein Gasometer unter diesem Einflusse um mehr als ½ Meter aufsteige. Der äussere Druck möge sein P = 760 Mm., t = 40°. Bekanntlich ist alsdann f = 53 Mm. und es ergiebt sich die Formel:

$$h' = h \frac{760}{760(1+0,00375 \times 40)+53}$$

oder

$$h' = 0,820\,h,$$

d. h. das Volumen des trocknen und auf Null reducirten Gases ist blos 82 p. C. von dem gemessenen Gase. Der Unterschied ist daher 18 p. C.

Um Leuten, die sich dieser Formel bedienen wollen, die Mühe zu ersparen, Berechnungen anzustellen, in denen sie vielleicht keine Uebung haben, füge ich hier eine Tabelle von 5 zu 5 Thermometergraden bei, worin angegeben ist, mit welcher Zahl das gefundene Volumen multiplicirt werden muss, um das Volumen des trocknen und auf Null reducirten Gases zu erhalten.

Thermometergrad.	Multiplicatoren.	Differenzen.
0	0,992	
		0,019
5	0,973	
		0,020
10	0,953	
		0,021
15	0,932	
		0,021
20	0,911	

Digitized by Google

Thermometergrad.	Multiplicatoren.	Differenzen.
20	0,911	
		0,022
25	0,889	
		0,022
30	0,867	
		0,023
35	0,844	
		0,025
40	0,819	
		0,026
45	0,793	
		0,027.
50	0,766	

Ich habe immer P = 760 Mm. angenommen. Wenn diese Zahl sich ändert, so ändert sich auch der Multiplicator, aber nur so wenig, dass ich darauf keine Rücksicht genommen habe. Wenn die Temperatur des Tages zwischen den in der Tabelle angeführten Zahlen liegt, so ist es leicht, durch eine einfache Proportionsrechnung das einzuschalten, was eine hinlängliche Annäherung geben würde. So z. B. sagt man für die Temperatur 24°: Von 20—25° beträgt der Unterschied 0,022. Diess giebt auf den Grad $\frac{0,022}{5}$ und auf 4° $\frac{4 \times 0,022}{5} = 0,018$. Der Multiplicator ist daher 0,911 − 0,018 = 0,893.

Um die Temperatur genau zu erhalten, ist es nöthig, dass das Thermometer an den Gasometer befestigt ist, so dass seine Kugel im Innern des Gasometers sich befindet, während die Scala ausserhalb ist. Die vorigen Berechnungen beziehen sich auf das hundertgradige Thermometer.

Erstes Beispiel. Es wurden 1200 Cubikmeter Gas bei der Temperatur von 30° gemessen. Was beträgt das Volumen des trocknen und auf 0° reducirten Gases?

$$X = 1200 \times 0,867 = 1040,4 \text{ Cb.M.}$$

Zweites Beispiel. 1140 Cb.M. Gas wurden bei der Temperatur von 5° gemessen. Was beträgt das Volumen des trocknen und auf 0° reducirten Gases?

$$X = 1140 \times 0,973 = 1109,22 \text{ Cb.M.}$$

Wenn man daher nur das gefundene Volumen berücksichtigt, so hat man im ersten Falle 5 p. C. Gas mehr als in dem zweiten, während, wenn man die wirklichen Volumina nimmt, die einzigen, welche mit der Menge von Licht, die man erhält, im Verhältnisse stehen, sich ergiebt, dass man im zweiten Falle über 6 p. C. mehr als im ersten Falle hat.

Das Gas muss nach seiner Erzeugung gereinigt werden. Bekanntlich ist die Schwefelwasserstoffsäure unter allen gasför-

Digitized by Google

migen Substanzen, welche den Doppeltkohlenwasserstoff begleiten, die, von welcher er wegen ihres übeln Geruches besonders befreit werden muss. Diess geschieht durch Kalk, welcher sich durch Absorption dieser Säure in Schwefelcalcium umwandelt. Indessen erfolgt die Reinigung niemals so vollständig, dass das Gas den Geruch darnach gänzlich verliert. Daran hat in den durch Gas erleuchteten Städten Niemand gezweifelt.

Die Schwefelwasserstoffsäure scheint ausser ihrem so widrigen Geruche noch andere Nachtheile zu verursachen. So hat man z. B., wenn ich recht unterrichtet bin, in mehreren Städten und besonders in Lyon auf diese Art von Erleuchtung in einigen Seidenwaarenlagern verzichten müssen, weil man bald bemerkte, dass gewisse Farben, besonders Chromgelb, sich sehr veränderten. Diess wird die Chemiker nicht befremden.

Ich glaube, dass einige Gewerbsstädte, z. B. Mühlhausen, sich in dieser Hinsicht in einer sehr günstigen Lage befinden und dass es möglich ist, das Gas daselbst so zu reinigen, dass es auch nicht die geringste Spur von Schwefelwasserstoffsäure enthält. In Folge der Bereitung der Rothbeize erhält man hier sehr beträchtliche Massen von schwefelsaurem Bleioxyd von sehr geringem Werthe. Nun geht aber aus den von mir angestellten Versuchen hervor, dass, wenn man bei der Reinigung des Gases statt des Kalkes schwefelsaures Bleioxyd anwendet, man dem Doppeltkohlenwasserstoffe selbst die letzten Spuren der Schwefelwasserstoffsäure entzieht. Um mich noch besser davon zu überzeugen, leitete ich einen Strom dieser Säure im reinen Zustande in Wasser, das schwefelsaures Bleioxyd enthielt, und brachte sie nachher in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Ich bemerkte, dass, wenn das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz in Schwefelblei verwandelt wurde, die Auflösung des essigsauren Bleioxyds ganz durchsichtig blieb.

Die grosse Verwandtschaft des Schwefels zum Blei würde gestatten, die Operation bei einem geringen Drucke vorzunehmen. Es würde hinreichend sein, die Gasleitungsröhre blos 2 bis 3 Decimeter in die Reinigungsflüssigkeit einzutauchen, welche beständig umgerührt werden müsste, wie es bei der zur Bereitung des flüssigen Chlorkalkes angewandten Kalkmilch geschieht. Auf diese Weise würde man verhüten, dass sich das schwefelsaure Bleioxyd auf dem Boden des Behälters aufhäuft. Man

Digitized by Google

könnte vielleicht auch, wie man es in einigen Gasbereitungsanstalten mit dem Kalke macht, sich begnügen, Heu anzuwenden, das mit schwefelsaurem Bleioxyd bestreut ist.

Wie wohlfeil man auch immer das schwefelsaure Bleioxyd annimmt, so ist es immer theurer als der Kalk. Aber das Schwefelcalcium, welches man erhält, hat, wenigstens bei uns, keinen Werth, was nicht der Fall mit dem Schwefelblei ist. An mehreren Orten gräbt man unreines Schwefelblei aus, welches man erst einer vorläufigen Behandlung unterwerfen muss und woraus man nachher das Metall abscheidet. Es möchte daher vortheilhaft sein, das durch Reinigung des Gases erhaltene sehr reine Schwefelblei zu reduciren. Die Operation ist übrigens nicht schwierig.

Wenn übrigens eine Gasbereitungsanstalt diese Art von Arbeit und Speculation nicht unternehmen wollte, könnte sie doch wenigstens die Reinigung des der Wirkung des Kalkes bereits unterworfen gewesenen Gases durch schwefelsaures Bleioxyd vollenden. Die Unkosten würden dadurch nur wenig anwachsen und wahrscheinlich durch eine grössere Anzahl von Abonnenten ersetzt werden.

Der Kalk dient nicht allein zur Absorption der Schwefelwasserstoffsäure, sondern auch der Kohlensäure, welche sich bei der Destillation der Steinkohle bildet. Das schwefelsaure Bleioxyd besitzt nicht die Eigenschaft, dieses Gas zurückzuhalten, und wenn man bemerkte, dass die Anwesenheit des letztern der Verbrennung nachtheilig wäre, so könnte man das Gas aus dem schwefelsauren Bleioxyd in ein wenig mit Kalk bestreutes Heu überleiten.

Ich will diese Abhandlung mit der gleich anfangs gemachten Bemerkung schliessen. Es ist hier nur die Rede von Versuchen, die im Laboratorium angestellt wurden. Auch habe ich mich wohl gehütet, Zahlen zu geben, aus denen man Schlüsse auf das Resultat im Grossen ziehen könnte. Ich hatte keinen andern Zweck, als die Aufmerksamkeit derer, die sich mit der Fabrication des Leuchtgases beschäftigen, auf einige wichtige Puncte dieses Industriezweiges zu lenken.

Digitized by Google

Der von L. Schwartz über vorstehende Abhandlung abgestattete Bericht enthält im Wesentlichen Folgendes:

Im Juni kamen wir zum ersten Male in der Gasbereitungsanstalt von Mühlhausen zusammen, um uns mit dem Director der Anstalt über die Art und Weise zu verständigen, wie wir unsere Versuche anstellen könnten. Da aber fast alle Oefen der Anstalt aus einander genommen waren, so konnten wir unsere Versuche erst im October vornehmen.

Folgende zwei Hauptpuncte in der Abhandlung von Penot waren durch die Praxis zu untersuchen: erstlich, ob die getrocknete Steinkohle mehr Gas giebt als die angefeuchtete; zweitens, ob das schwefelsaure Bleioxyd zur Reinigung des Gases wirksamer als Kalk ist.

Nachdem wir uns mit dem Director der Gasanstalt berathen hatten, vermochten wir ihn, die Fabrication mit trockner Steinkohle so lange fortzusetzen, bis er über den Vortheil dieser Aenderung ein richtiges Urtheil fällen könnte. In Folge davon wurde ein sehr merklicher Unterschied bemerkt, und man kann die Menge des von trockner Steinkohle erhaltenen Gases im Verhältniss zu der von 10 bis 15 p. C. Wasser enthaltenden Steinkohle fast auf das Doppelte anschlagen. Die ersten, mit ganz getrockneter und ganz und gar kein Wasser mehr enthaltender Steinkohle angestellten Versuche veranlassten den Uebelstand, dass sie die Röhren verstopften, durch welche das Gas aus der Retorte tritt. In diesem Falle reisst ohne Zweifel der Gasstrom nach dem Füllen der Retorte das ganze Steinkohlenklein mit sich fort, welches sich nachher an den Orten der Röhre anhängt, wo der Strom einen Widerstand erleidet. Man hilft diesem Uebelstande durch Anwendung von Steinkohle ab, die noch 2—3 p. C. Wasser enthält. Dieses Resultat wird dadurch erhalten, dass man die Steinkohle, wie sie aus den Kähnen kommt, 2—3 Monate in einem Schuppen aufhäuft.

Eine bessere Einrichtung der Oefen, welche ein ununterbrochenes Feuer bewirkt und die Füllung der Retorten nur aller 6 Stunden statt aller 4 gestattet, war auch eine wichtige Veränderung bei der Erzeugung des Gases, und man kann wohl sagen, dass wir seit dieser guten Einrichtung der Feuerherde, einer bessern Leitung des Feuers und der Füllung der Retorten und besonders der Anwendung trockner Steinkohle fast

Digitized by Google

doppelt so viel Gas erzeugt haben, d. h., dass 1 Kilogr. trockner Steinkohle 240—245 Liter Gas giebt, während zuvor 1 Kilogr. angefeuchteter Steinkohle nur 130—140 Liter gab.

Es ist merkwürdig, dass in diesem Falle die Versuche im Laboratorium von Penot mit der Erzeugung des Gases im Grossen in der Gasanstalt zusammentreffen. Denn in dem erstern Falle wurden auch auf 1 Kilogr. trockner Steinkohle 240 Liter gutes Gas, und auf 1 Kilogr. angefeuchteter Kohle 160 Liter davon erhalten.

Wir versuchten auch den zweiten Theil der Abhandlung des Dr. Penot, welcher von der Reinigung des Gases handelt, zu bestätigen. Zu diesem Zwecke wurde auf einige Haarsiebe des Reinigungsgefässes gepulvertes schwefelsaures Bleioxyd gebracht. Die Absorption fand statt. Der ganz braune Rückstand war fast ganz in Schwefelblei zersetzt und enthielt blos noch 2—3 p. C. unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd, ohne Zweifel, weil diese geringe Menge von schwefelsaurem Bleioxyd wegen der Aufstellung der Haarsiebe mit dem Gase nicht in Berührung gekommen war.

Da das auf diese Weise gereinigte Gas sich sogleich mit dem vermengte, welches sich bereits in den Gasometern befand, so konnte über die Wirksamkeit dieses Mittels kein genaues Urtheil gefällt werden; in allen Fällen aber glaubten wir während der Dauer dieses Versuches eine vollständigere Reinheit in unserem Geschäftslocale zu bemerken, wo der Geruch des schwefligsauren Gases weit weniger deutlich hervortrat. Die Commission, von der Wirksamkeit dieses Mittels überzeugt, wird daher ihre Versuche in dieser Hinsicht fortsetzen und sie beabsichtigt, einen zweiten Bericht über die Reinigung des Gases zu machen, sobald sie schlagendere Resultate erhalten kann. Jedoch ist es zweifelhaft, ob Mühlhausen und seine Umgebung genug schwefelsaures Bleioxyd geben können, um die Masse des in der Anstalt erzeugten Gases zu reinigen, und das um so mehr, als der Rückstand der Kattunfabriken jetzt bei weitem weniger reichlich ist, als er es vor einigen Jahren war.

Die Bemerkungen des Dr. Penot über das Messen des Gases in den Gasometern sind so richtig und genau, dass seit langer Zeit die Direction der Gasanstalt die ganze Wichtigkeit

Digitized by Google

derselben erkannt hat und sich auf die von Penot gegebenen Tabellen stützt, um die Production der Anstalt genau zu bestimmen.

XV.

Ueber das Dörren des Holzes.

Von

v. BALASCHEFF *).

(Bibliothèque univ. de Genève. No. 63. 1841. p. 173.)

In Belgien, welches noch einige holzreiche Provinzen besitzt, verschwinden, wie in so vielen anderen Ländern Europa's, die Wälder immer mehr. Die Seltenheit des Holzes erzeugt ernstliche Besorgnisse in den Gegenden, deren Boden kein anderes Product dafür in sich enthält, und auch letzteres wird immer schwieriger zu gewinnen. Alle Erfindungen, die, wie das Dörren des Holzes, dazu dienen, die Consumtion desselben zu vermindern, sind daher von immer zunehmender grösserer Wichtigkeit.

Lange Zeit standen Hindernisse, welche unüberwindlich zu sein schienen, der directen Anwendung der Brennmaterialien in den Hohöfen ohne eine vorgängige Operation entgegen, die, sei es nun die Umwandlung der Steinkohlen in Coaks oder die Verkohlung des Holzes, einen beträchtlichen Verlust verursacht, welcher der Wissenschaft eine bedeutende Ersparung in der Zukunft voraussehen liess. Schon seit einigen Jahren wendet man in England statt der Coaks unmittelbar die Steinkohlen an. In unserem Lande, in Russland, wo Besorgnisse dieser Art nur durch eine Voraussicht in eine sehr entfernte Zukunft hervorgerufen werden können, hat man bereits mit Vortheil Holz, selbst im rohen Zustande, angewandt. In Frankreich sind zahlreiche Verfahrungsarten zum Dörren des Holzes in verschlossenen Ge-

---

*) Dieser uns vom Verfasser mitgetheilte Artikel ist ein Auszug aus einem noch nicht erschienenen Werke, welches den Titel führt: *Notice sur l'exploitation du fer en Belgique et sur la torréfaction du bois.* (Anm. d. Red. der *Bibl. univ.*)

Digitized by Google

fässen ausgesonnen worden. Erst seit 5 Jahren werden sie in den Departements des Nordens in Anwendung gebracht und jetzt in Belgien eingeführt. Die Versuche werden von Tag zu Tage immer zahlreicher. Obwohl sie zuweilen, unmittelbar von dem Gesichtspuncte der Ersparung aus betrachtet, keinen Nutzen leisten, haben sie doch immer eine Verminderung in der Consumtion des Holzes herbeigeführt.

Wir wollen einen Augenblick die Natur und Anwendung dieses neuen Brennmaterials von dem theoretischen Gesichtspuncte aus betrachten. Bei der Verkohlung in Kohlenmeilern werden die in dem Holze enthaltenen flüchtigen Substanzen frei gemacht und dadurch das Holz dem Zustande der reinen Kohle nahe gebracht. Diese Operation wird zu dem Zwecke vorgenommen, das Maximum der Wärme in dem kleinsten Volumen zu vereinigen. Wirklich entwickelt die Kohle bei gleichem Gewicht doppelt so viel Wärme als das Holz. Da das Verhältniss der Gewichte bei gleichem Volumen ungefähr 2:3 ist, so ist das der Heizkraft wie 4:3. Der Unterschied ist daher beträchtlich. Aber diese Concentration der Wärme, welche so nothwendig ist, um die kräftigen Wirkungen des Hohofens zu erzeugen, wird nur durch einen aus der Verkohlung entstehenden, sehr grossen absoluten Verlust erhalten. Das Dörren hat zum Zweck, diesen Nachtheil zu vermindern, indem das Holz in seinem günstigsten Zustande angewandt wird.

Da das erste Erhitzen des Holzes, welches bis zu einer Verminderung von $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes langsam fortgesetzt wird, fast einzig nur zur Entwickelung der Wasserdämpfe dient, ohne dass eine andere, sehr merkliche Veränderung eintritt, so findet fast gar kein Verlust an Brennmaterial statt. Hierbei hat man zugleich den Vortheil, dass man das Entziehen von Wärme vermeidet, welches durch das Verdampfen des Wassers im Innern des Hohofens herbeigeführt wird. In diesem Zustande ist das Holz sehr trocken. Treibt man das Erhitzen noch weiter, so entwickeln sich, ausser sehr wenig Wasser, hauptsächlich brennbare Gase, die, wie das Wasserstoffgas und das Kohlenoxydgas, den Vortheil gewähren, beim Verbrennen in dem Hohofen eine hohe Temperatur zu erzeugen oder als desoxydirende Körper zu dienen. Nach dem, was so eben gesagt wurde, scheint

Digitized by Google

daher das Holz, welches den erwähnten Grad der Erhitzens erlitten hat, das zum Gebrauch der Hohöfen günstigste Brennmaterial zu sein. Aber eine andere wichtige Rücksicht, nämlich die auf das Volumen, modificirt diesen Schluss. Wenn das Holz allmählig in verschlossenen Gefässen geglüht worden ist und es $\frac{1}{4}$ von seinem Gewichte verloren hat, in welchem Zustande, wie wir so eben gesehen haben, ihm der grössere Theil seines Wassers entzogen ist, so bemerkt man eine Volumenverminderung von kaum $\frac{1}{10}$. Wenn dieses langsame Glühen fortgesetzt wird, so dass ein neuer, dem erstern gleicher Gewichtsverlust bewirkt wird, d. h. wenn man das Holz auf die Hälfte seines Gewichtes reducirt hat, so bemerkt man, dass die neue Verminderung des Volumens wenigstens doppelt so gross als die erste ist. Später ist das Verhältniss der Abnahme noch bedeutender. Endlich behält das Holz bei der Verkohlung in Meilern, wodurch sein Gewicht im Allgemeinen auf $\frac{17}{100}$ reducirt wird, doch $\frac{1}{4}$ oder selbst $\frac{1}{3}$ des verschwundenen Volumens. Die Abnahme des Volumens folgt daher einem Gesetze, welches durch eine Curve dargestellt werden kann, deren Tangente, anfangs horizontal, sich immer mehr neigt, um nachher von Neuem ihre erste Richtung zu nehmen. Da nun das Glühen des Holzes zwei Hauptwirkungen erzeugt, eine Entwickelung von Brennstoff und Verminderung des Volumens, so kann dieser letzte Vortheil, welcher die Brennkraft des Brennmaterials direct vergrössert, den absoluten Verlust ersezzen. Es ist daher von Wichtigkeit, den günstigsten Grad des Dörrens zu bestimmen. Es ist bereits aus dem Vorhergehenden sehr wahrscheinlich, dass dieser Grad den Gewichtsverlust von $\frac{1}{4}$ übersteigt, denn wir haben gesehen, dass die Verminderung des Volumens, die bis dahin nicht sehr merklich ist, nachher schnell zunimmt, um von Neuem nachzulassen, wenn das Holz sich dem Zustande der Kohle nähert. Es geht aus den Versuchen von Sauvage hervor, dass man, wenn man Holz $6\frac{1}{2}$ Stunde glüht, bis es etwas weniger als die Hälfte seines Volumens und als $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes verloren hat, ein dichteres Brennmaterial als die Kohle erhält, welches bei gleichem Volumen dieselbe Menge von Wärme entwickelt. Ein weiteres Glühen verursacht daher einen absoluten Verlust

Digitized by Google

ohne Ersatz *). Dieser Grad, den man niemals überschreiten darf, ist etwas höher als der, welchen man beim Dörren anwendet. Uebrigens zeigt das völlig trockne Holz, wie es scheint, fast dieselben Vortheile, und die Wirkungen des Glühens gleichen sich zwischen diesen beiden ziemlich weiten Grenzen aus **).

Man verdankt im Allgemeinen der Anwendung des gedörrten Holzes einen regelmässigern Gang des Hohofens, weniger häufige Verstopfungen. Das Metall scheint sich auch, besonders zum Giessen, verbessert zu haben. Aber der durch die neue Behandlungsart überall erhaltene grosse Vortheil besteht in der sehr beträchtlichen Verminderung der Menge des zum Reduciren des Minerals und zur Erzeugung des Gusseisens erforderlichen Brennmaterials. Man kann annehmen, dass die Consumtion des rohen Holzes im Allgemeinen um $^2/_3$ reducirt

---

*) Da das geglühte Holz sich in diesem letztern Zustande befindet, welcher einem Verluste an Volumen von $^{48}/_{100}$ und an Gewicht von $^{61}/_{100}$ entspricht, so ist das Verhältniss seines Volumens zu dem der daraus entstehenden Kohle wie 16:10. Man kann meines Bedünkens hier eine sonderbare, sehr interessante Vergleichung anstellen. Wir werden sogleich sehen, dass durch Anwendung von gedörrtem Holze statt der Holzkohle in den Hohöfen die Menge des erforderlichen Brennmaterials in rohem Holze bestimmt im Allgemeinen um $^2/_5$ reducirt wird. Daher ist das Verhältniss der Consumtionen 5:3 fast ganz genau das von 16:10. Es lässt sich leicht einsehen, dass diese sehr merkwürdige Uebereinstimmung aus den vorher angeführten theoretischen Sätzen hervorgeht, wenn man jeden andern Einfluss entfernt.

**) Die Versuche von Sauvage über das Wärmevermögen des bei verschiedenen Graden geglühten Holzes wurden nach dem bekannten Verfahren mit der Bleiglätte angestellt, wobei man von dem Grundsatze ausging, dass die Wärmewirkung der Menge des durch das Brennmaterial absorbirten Sauerstoffes und folglich der Menge des geschmolzenen Bleies proportional ist. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass das Holz folgende chemische Zusammensetzung hat:

Kohlenstoff	375
Asche	12
Wasserstoff und Sauerstoff	338
hygrometrisches Wasser	275
	1000.

Der Wasserstoff und Sauerstoff kommen in den zur Wasserbildung angemessenen Verhältnissen vor.

Digitized by Google

wird, wie man bald sehen wird. Man kann selbst bestimmte Beispiele anführen, durch die eine noch grössere Differenz in der Consumtion des Brennmaterials festgestellt wird. So z. B. absorbirte der Ofen von Bièvres, als er blos mit Kohle betrieben wurde, 28 Cb.M. Holz, um 1000 Kilogr. Roheisen zu erzeugen. Als derselbe Hohofen zu einer andern Zeit mit gedörrtem Holze nebst einem geringen Zusatze von Kohle betrieben wurde, so wurden bei derselben Production von Roheisen nur 10,40 Cb.M. Holz verbraucht. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Menge von 28 Cb.M. die gewöhnlichen Grenzen übersteigt, und dass der ungeheure Unterschied in der Consumtion zum Theil von einem verschiedenen Gange des Hohofens abhängt. Dessenungeachtet sind die angeführten Zahlen aus einem mehrmonatlichen Verbrauche in den Jahren 1832 und 1837 abgeleitet worden. Bei einigen Hohöfen ist, wie ich zu Biesmerée bei Philippeville selbst Zeuge davon war, die Ersparung an Brennmaterial von einer geringen Verminderung in der Ausbeute des Erzes begleitet. Dieses Resultat scheint davon abzuhängen, dass die Anwendung von warmer Luft im Allgemeinen zum gedörrten Holze passt, eben so wie in England die über 300° erhitzte Luft allein die directe Anwendung fetter Steinkohlen gestattet hat, welche bis auf $\frac{1}{3}$ flüchtige Substanzen enthalten.

Ich werde mehrere Verfahrungsarten anführen, welche zum Dörren des Holzes angewandt wurden. Fauveau kam zuerst darauf, die Gichtflamme zu diesem Zwecke zu benutzen. Seinen Apparat, der von Beaudelot zu Harrancourt vervollkommnet wurde, hat Sauvage in einer Abhandlung beschrieben. Nach Herausgabe dieser Abhandlung wurden Versuche angestellt, das Dörren an Ort und Stelle vorzunehmen, damit die Transportkosten vermindert würden, indem so die Herstellung eines besondern Feuers im Walde den wegen ihrer Höhe immer kostspieligen Apparaten zur Benutzung der Gichtflamme vorgezogen wurde, welche die Errichtung eines besondern, von den Bewegungen des Hohofens unabhängigen Mauerwerkes erfordern. Ueberdiess hat man andere Mittel, die Wärme der Gichtflamme nützlich zu verwenden, und bei vielen Hohöfen findet man es sehr vortheilhaft, sie so schwach wie möglich zu machen. Endlich gestattet eine neue sinnreiche Erfindung, selbst auf der Ober-

Digitized by Google

fläche des Bodens die Gase nützlich zu verwenden, indem man dieselben abkühlt, erkaltet und vermittelst eines Zuges oder eines Ventilators an den Ort leitet, wo man sie entzünden will.

Der noch wenig bekannte Apparat ist wegen der Regelmässigkeit und Gleichförmigkeit des dadurch bewirkten Dörrens merkwürdig. Er wurde zuerst in der Hütte zu Phade, im Departement der Ardennen, errichtet und mit vielem Erfolg angewandt. In diesem Etablissement werden die gusseisernen Oefen von Harrancourt durch 17 Cylinder von starkem Eisenblech ersetzt, welche 0,55 Meter im Durchmesser, 1,10 M. Länge haben und ungefähr ¼ Stere geschnittenes Holz fassen können. Diese Cylinder, welche mit einer Thüre auf dem gekrümmten Theile versehen sind und sich langsam um ihre Axe drehen, sind in eine Reihe von kleinen Zellen aus Backsteinen und Gusseisen eingeschlossen und nehmen die Wärme des Hohofens durch die in das horizontale Gewölbe gebohrten Oeffnungen auf, welches von der Gicht ausgeht, um den am entgegengesetzten Ende befindlichen Zug zu erreichen. Die Hitze kann nach Belieben in jeder kleinen Zelle mehr oder weniger entwickelt werden. Jeder Cylinder ist auf einer Art von Wagen errichtet, welcher auf zwei kleinen Schienen nach dem Eingange in die Zelle und dem Ausgange rollt. Am Ende der Operation entledigt sich jeder Cylinder seiner wieder erkalteten Ladung in einen ausserhalb des Ofens unter die Schienen gestellten Korb. Zu Phade werden alle Cylinder durch dieselbe eiserne Stange herumgedreht, welche hinter der Reihe der Oefen angebracht ist. Diese Stange greift vermittelst kleiner Theile einer Schraube ohne Ende in Drehlinge ein, welche am Ende jeder der Axen der Cylinder befestigt sind. Die Stange wird durch ein hydraulisches Rad in Bewegung gesetzt.

Unter den bis jetzt zur Ausführung gebrachten Versuchen zum Dörren des Holzes im Walde erfüllt der von Eschment, obwohl er noch unvollkommen ist, mehr als jeder andere den dabei vorgesetzten Zweck, nämlich die Gleichförmigkeit des Productes. Das Dörren des Holzes wird dabei in Haufen bewirkt, welche mit den zum Verkohlen des Holzes angewandten Meilern Aehnlichkeit haben. Dieses im Departement der Ardennen versuchte neue Verfahren wird jetzt in Belgien in den Hütten des Herzogs von Aremberg (*Marches-les-Dames*) bei

Digitized by Google

Namur eingeführt. Vier Menschen reichen hin, um gleichzeitig an drei von diesen Meilern zu arbeiten. Sie errichten den einen, blasen den andern an und öffnen den dritten. Diese Arbeit dauert ohne Unterbrechung Tag und Nacht. Die stärksten Scheite Holz nehmen den untern Theil des Haufens ein. Nach der Oberfläche zu nimmt die Stärke derselben immer mehr ab. Die Oberfläche wird durch kleines Holz gleich gemacht, welches in eine gesenkte Lage gebracht wird. Sie wird mit einer Schicht von Moos und Erde bedeckt, indem man jedoch an verschiedenen Stellen einige Ausgänge lässt. Die Holzscheite sind so gelegt, dass sie im Mittelpuncte des Meilers und über dem Feuerherde einen leeren Raum lassen, welcher der Canal heisst. Dem Herde wird durch einen von einem Kinde bewegten kleinen Ventilator Luft zugeführt. Man benutzt daselbst zum Verbrennen Holzabfälle, welche auf den über dem Aschenraume befindlichen Rost gelegt werden. Ist der Herd einmal in Thätigkeit, so verschliesst man ihn durch ein Blech, so dass alle durch die Verbrennung entstehenden Gase und die durch den Ventilator hineingetriebene Luft sich in dem Canale sammeln und in die Masse des Holzes sich verbreiten. Hat die erste Entwickelung von Dämpfen, welche aus dem ganzen Haufen ausströmen, nachgelassen, so bedeckt man ihn mit viel Erde, wobei man von oben anfängt. Die Gase verlassen alsdann den obern Theil und steigen nieder, je nach dem Maasse, dass man ihn bedeckt. Man erhält auf diese Weise ein gleichförmiges Resultat. Man begreift leicht, dass man nach Belieben in irgend einem Theile des Haufens Wärme entwickeln kann, weil die heissen Gase keinen andern Ausgang haben als den, welchen man ihnen auf der Oberfläche darbietet. Man kann auch vermittelst eines langen Hakens Durchgänge in dem Gewölbe öffnen, welches den Canal bedeckt, wenn es nöthig ist. Das Holz verliert ungefähr nur $\frac{1}{4}$ von seinem Gewichte. Man sieht, dass dieses Dörren oder vielmehr dieses Trocknen unzureichend ist. Jede Operation dauert etwas länger als 24 Stunden und liefert 30 Stere getrocknetes Holz. Die Consumtion an Brennmaterial beträgt 11,80 p. C.

Digitized by Google

XVI.

Ueber bleichende Salze.

Von

DETMER.

(Philos. Mag. June 1841. p. 422.)

Vor kurzer Zeit wurde eine Notiz über bleichende Chlorsalze von Hrn. Millon veröffentlicht, worin eine neue Ansicht über die Natur dieser Salze geboten wurde *). Sie wurden vor einiger Zeit allgemein angesehen als Verbindungen oder Gemenge eines Metallchlorids mit einem unterchlorigsauren Metallsalze, Bleichpulver und Chlorkalk z. B. als bestehend aus Calciumchlorid und unterchlorigsaurem Kalk in einfachen Aequivalenten, so dass die Säure des letztern Salzes 1 At. Sauerstoff auf 1 At. Chlor enthielt. Die angenommene Einwirkung des Chlors auf Kalk kann sehr einfach angegeben werden; 2 At. Kalk nehmen 2 At. Chlor auf, nur 1 At. des Kalkes ist zersetzt, dessen Calcium und Sauerstoff, jedes respective sich mit 1 At. Chlor verbindet und so Calciumchlorid und unterchlorige Säure bildet. Die unterchlorige Säure tritt an das andere Atom Kalk. Ausgehend von der Zusammensetzung von Chlorchrom- und Chlorschwefelsäure, welche durch Walter und Regnault als Chrom- und Schwefelsäure dargestellt werden, in denen der dritte Antheil Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist (CrO_2+Cl) und (SO_2+Cl), setzt Millon voraus, dass die bleichenden Chloride eine ähnliche Beziehung zu den Superoxyden ihrer Metalle haben. Ist nun das Calciumsuperoxyd CaO_2 oder $CaO+O$, so ist Bleichpulver $CaO+Cl$ oder Calciumsuperoxyd mit Chlor, das für dessen zweiten Antheil Sauerstoff substituirt ist. Zur Unterstützung dieser Ansicht bringt Millon eigene Beobachtungen bei über die Zusammensetzung der bleichenden Verbindungen des Chlors mit verschiedenen Metalloxyden, wie Bleioxyd, Eisenoxydul sowohl als Kali, Natron, Kalk, in denen sich der Chlorantheil veränderlich zeigte, aber stets entsprechend dem Ueberschusse des Sauerstoffes über ein Aequivalent in den

*) Dies. Journ. XVIII. 291.

Digitized by Google

höheren Oxyden dieser Metalle. Besonders fand sich, dass Kali 2 und Natron nur 1 Aeq. Chlor absorbirten, weil Kaliumsuperoxyd $KO+2O$, Natriumsuperoxyd nur $NaO+O$ ist.

Die Aufmerksamkeit des Verfassers lenkte sich besonders darauf, die Genauigkeit der letzten Behauptung festzustellen. Eine Auflösung von kohlensaurem Natron wurde mit Chlorgas behandelt, bis sie eine gelbe Farbe annahm und keine Spur von Kohlensäure mehr enthielt. Dann wurde die Lösung schnell mit Luft behandelt, durch deren Hülfe der Ueberschuss an freiem Chlor fortging. Bei der nachherigen Analyse der Auflösung wurde ein Theil derselben mit wenigen Tropfen Ammoniak behandelt und das Chlor nachher mit salpetersaurem Silber gefällt; ein anderer Theil wurde zur Trockne abgedampft, des Natriums halber, welches im Zustande von Chlorid erhalten wurde.

In vier Versuchen enthielten die mit Chlor gesättigten Flüssigkeiten Chlor und Natrium in folgenden Verhältnissen zu 100 Theilen:

Natrium	47,88	45,26	46,81	44,76
Chlor	52,12	54,74	53,19	55,24,

während, wenn das bleichende Natriumchlorid 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Natrium enthielte, die Zusammensetzung desselben so sein würde:

1 Aeq.	Natrium	46,91
1 —	Chlor	53,09
		100,00.

Die Resultate entsprechen so nahe als man erwarten kann dieser theoretischen Annahme. Es kann kein Zweifel obwalten, dass nicht das Chlorid des Natriums *eins* Chlor auf *eins* Natrium enthält. Dieses Resultat fordert Millon's Theorie, da das Natriumsuperoxyd nach ihm aus 1 Sauerstoff und 1 Natron besteht; aber es ist eben so übereinstimmend mit Balard's Theorie, dass das Salz ein Gemenge von einfachen Aequivalenten von Natriumchlorid und unterchlorigsaurem Natron sei. Um die Menge Chlor zu bestimmen, die das Wasser aufnimmt, wurde ein Strom dieses Gases 5 Stunden lang bei 59° durch Wasser geleitet. Es fand sich, dass 100 Gr. Wasser 0,663 Gr. Chlor aufnahmen, oder 200 Cb.Z. Wasser lösten 207 Cb.Z. Gas auf. Das Chlor wurde geschätzt, indem man es durch Zusatz eini-

Digitized by Google

ger Tropfen Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure verwandelte, dann mit Salpetersäure die Masse leicht ansäuerte und mit Silberlösung fällte. Eine Lösung von 2,58 Kaliumchlorid in 38,96 Wasser löste weniger Chlor auf als reines Wasser im Verhältniss von 180 zu 257. — Chlorgas, welches man durch eine Auflösung von 9,245 Gr. kohlensaurem Kali in 96,495 Wasser bis zur Sättigung streichen liess, nahm der Lösung alle ihre Kohlensäure, und 6,631 Gr. Chlor wurden aufgenommen. Hier hat 1 Aeq. Kali = 590,656 Chlor aufgenommen, was ganz nahe $1\frac{1}{2}$ Aeq. Chlor = 663 ausmacht. Aber wenn die Quantität von freiem Chlor in der Flüssigkeit weggenommen wird, so findet sich, dass die letztere nur 1,34 Aeq. Chlor auf 1 Kali enthält. In zwei anderen Versuchen, wo die Flüssigkeit, nach ihrer Sättigung mit Chlor, mit Luft behandelt wurde, um dem Ueberschusse des Gases das Entweichen leicht zu machen, fanden sich auf 1 Aeq. Kali 1,44 und 1,43 Aeq. Chlor. Das kohlensaure Kali nimmt also ohne Zweifel mehr als ein einziges Aeq. Chlor auf, aber die Menge des mit Kali verbundenen Chlors ist noch weit entfernt von 2 Aeq., welche Menge Millon's Theorie fordert, da das Kaliumsuperoxyd 2 Sauerstoff auf 1 Kali enthält, KO_3. Deshalb ist der Schluss unzulässlich, dass das Kaliumchlorid in seiner Zusammensetzung dem Kaliumsuperoxyd entsprechend sei.

Es ist nun noch übrig, dass wir von der Eigenschaft reden, welche das Kali zeigt, mehr Chlor aufzunehmen als nöthig ist, um es in Kaliumchlorid und unterchlorigsaures Kali zu verwandeln. — Lässt man Chlor durch kohlensaures Kali streichen, so ist ein Haltpunct in der Absorption leicht wahrzunehmen, bei welchem die ganze Flüssigkeit auf einmal eine gelbe Farbe annimmt. Diess geht vor sich, wenn das, was vom Kali zurückbleibt, ganz in Bicarbonat übergegangen ist. Das plötzliche Auftreten der gelben Farbe scheint von einer Einwirkung der Kohlensäure auf die Lösung von unterchlorigsaurem Kali herzurühren, indem unterchlorige Säure frei wird und die Flüssigkeit färbt. Durch fortgesetzte Anwendung des Chlors auf das doppeltkohlensaure Kali wird dieses verwandelt in ein Gemenge von Kaliumchlorid, unterchlorigsaurem Kali und freier unterchloriger Säure. Durch die letzte Einwirkung des Chlors wird alles doppeltkohlensaure Kali zerlegt, die Kohlensäure ganz

Digitized by Google

ausgetrieben, und ein Theil unterchlorige Säure bleibt in der Auflösung.

Diese Bildung freier unterchloriger Säure zeigt sich nicht beim kohlensauren Natron wegen der viel schwächern Verwandtschaft dieser Basis zu Kohlensäure und weil sie ein viel weniger beständiges Bicarbonat bildet als Kali. Die freie Kohlensäure kann aus diesem Grunde nicht auf das unterchlorigsaure Natron wirken und unterchlorige Säure frei machen, wie es die Kohlensäure beim Kali thut. Dieselbe Bildung unterchloriger Säure zeigt sich in noch viel auffallenderem Grade, wenn Chlor durch eine Lösung von essigsaurem Kali getrieben wird; diese Lösung absorbirt, wie bekannt, eine grosse Menge Gas, nimmt die stark gelbe Farbe, den Geruch und die anderen Eigenschaften der unterchlorigen Säure an. Hier ist es einleuchtend, dass durch die Einwirkung des Chlors auf essigsaures Kali sich Kaliumchlorid, doppelt-essigsaures Kali, freie unterchlorige Säure und unterchlorigsaures Kali bilden. Ist die starke Chlorabsorption des kohlensauren Kali's der Kohlensäure zuzuschreiben, so folgt, dass kaustisches Kali keinen Ueberschuss von Chlor absorbiren würde, sondern dass sich diese Eigenschaft auf das Carbonat beschränken würde. Demgemäss wurde bei zwei Versuchen die von kaustischem Kali absorbirte Chlormenge einem Aequivalent so nahe als möglich gefunden. In einem Versuche wurden 449,1, in dem andern 424,8 Th. Chlor statt 442,6 von einem Aequivalent oder 589,9 Th. Kali aufgenommen. Kaustisches Kali löst daher nicht mehr Chlor auf als kaustisches Natron. Es scheint also kein Grund vorhanden, die alte Theorie zu verlassen, dass die bleichenden Chlorlösungen in Alkalien und alkalischen Erden ein Chlorid und ein unterchlorigsaures Salz enthalten, denn gewiss stehen diese bleichenden Verbindungen nicht, wie neuerdings behauptet worden ist, in Einklang mit den metallischen Superoxyden.

Digitized by Google

XVII.

Notiz über ein natürliches Eisensubsulphat aus Chili.

Von

JOHN PRIDEAUX.

(Philosophical Magazine. Mai 1841. p. 397.)

Diese Species, von der ich nirgends eine Beschreibung gefunden habe, wurde nach Hrn. Charles Lemon's Bergschule durch Edward Hookham, einem der Studenten, gebracht, der von Chili zu Capitain K. Vivian durch dessen Sohn geschickt war, ohne jedoch einen geologischen Zweck zu haben.

Gestalt: mamillar oder gebogen blättrig, gegen $\frac{1}{8}$ Zoll dick; Structur: parallel fasrig, der Richtung der Blätter entgegengesetzt; Bruch: dem entsprechend; Fasern: krystallinisch, aber zu klein, um leicht bestimmt werden zu können; spröde in Masse, die Fasern mehr biegsam. Härte 2,5, spec. Gew. unter 2,5.

Glanz: scheinend, seidenartig auf der fasrigen Seite, taub auf der Seite der Blätter.

Durchsichtigkeit der Blätter: 0, die Fasern durchscheinend; Farbe: blassgrünlich grau, nach aussen gelblich von anhängendem Schwefel; Geschmack: leicht sauer und adstringirend; geruchlos.

Löslichkeit: in kaltem Wasser wenig oder gar nicht, aber die Fasern fallen von einander; bei Anwendung von Hitze verwandelt sich die Farbe in Orange und das heisse Wasser löst einen Theil auf, wodurch es den Geschmack desselben annimmt. In Salzsäure schwillt es auf wie ein Schwamm, nimmt eine hochorangene Färbung an und löst sich bald bis auf einen kleinen Rückstand von Schwefel und erdigen Theilen.

Durch trockne Hitze in einer unten geschlossenen Röhre trennen sich die Fasern und werden orangefarben, wobei sie viel Wasser und ein wenig Schwefel abgeben; durch grössere Hitze wird Schwefelsäure ausgetrieben und ein rother Rückstand nachgelassen. In offener Röhre beinahe eben so; auf Kohle vor dem Löthrohre stösst es einen Schwefelgeruch aus, knistert ausserordentlich und lässt einen Rückstand von Eisenoxyd.

Digitized by Google

Analyse.

Eisenoxyd	31 = 9,5	Sauerstoff
Schwefelsäure	26 = 15,5	—
Wasser	33 = 29,0	—
Schwefel, Erde und Verlust	10	
	100.	

Die Säure hat also 1,5 und das Wasser 3mal so viel Sauerstoff als die Basis; die Formel ist:

$$2\dot{F}e + 3\ddot{S} + 18aq,$$

enthält also halb so viel Säure als das Eisenpersulphat und einen kleinen Ueberschuss, dem wahrscheinlich der Geschmack zuzuschreiben ist. Ansehen und Zusammensetzung führen zu dem Namen *Fibroferrit.*

Literatur.

Ehrmann, Handbuch der populären Chemie, in ihrer vielseitigen Beziehung zum gemeinen Leben und vorzüglich zur Gewerbskunde. Liefr. 5—7. Wien. 1½ Thlr.

v. Holger, Lehrbuch der Cameralchemie. Bd. I. Chemische Cameralwaarenkunde. Liefr. 1—2. Wien. 1 Thlr.

Willams, On the combustion of coal. P. I. 2. ed. 10½ Sh.

Trimmer, Practical geology and mineralogy; with instructions for the qualitative analysis of minerals. 12 Sh.

Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie. Von C. F. Rammelsberg, Dr. d. Phil., Privatdocent a. d. U. zu Berlin etc. 1. Abth. A—M. 2. Abth. N—Z. Berlin 1841. Verlag von Lüderitz. gr. 8.

Chemisches Wörterbuch zum Gebrauche für Aerzte, Pharmaceuten, Techniker und Gebildete jeden Standes. In einem Bande. Verfasst von J. R. Czelechowsky, Dr. der Med. und Chir. etc. Wien, bei C. Gerold. 1841.

Repertorium der organischen Chemie. Von Dr. C. Löwig, Prof. d. Chemie an der Universität zu Zürich. (Supplement zu des Verf. Chemie der organ. Verbindungen.) 1. Jahrg. 1840. Zürich. Druck u. Verlag von F. Schulthess. 1841. 8. 376 S.

Digitized by Google

XVIII.

Untersuchungen über einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomentheorie.

Von

R. F. MARCHAND u. TH. SCHEERER.

Erste Abhandlung.

Ueber den Dimorphismus des Schwefels.

(Gelesen in der Versammlung der naturforschenden Freunde zu Berlin im Nov. 1840 *).)

Wir besitzen über die Art der Zusammensetzung der Materie in ihren kleinsten Theilen zwei Hypothesen: die dynamische und die atomistische. Die letztere derselben, welche durch die stöchiometrischen Verhältnisse bei chemischen Verbindungen, durch das Gesetz von den rationellen Werthen bei den Ableitungscoëfficienten der Krystalle, so wie durch einige andere Erscheinungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, ist jetzt die fast allgemein angenommene. Dennoch aber vermochte die atomistische Theorie bisher nicht, die Grenzen einer Hypothese zu überschreiten, und es ist nicht zu leugnen, dass alle Thatsachen, welche man zum Beweise derselben anführt, wenn sie auch die Unhaltbarkeit der dynamischen Theorie erweisen, dennoch nicht ausreichen, um die atomistische mit Festigkeit und Sicherheit zu begründen. Nur so viel dürfen wir als erwiesen betrachten: die dynamische Theorie ist unwahrscheinlicher als die atomistische, aber möglich ist es, dass keine von beiden die Natur der Materie bis in's Innerste erfasst hat.

In neuerer Zeit haben sich mehrere Naturforscher mit der Lösung der sich hier uns aufwerfenden Fragen beschäftigt. Regnault's Untersuchungen über die spec. Wärme der Körper, Hess's Forschungen im Gebiete der thermochemischen Erscheinungen wird man einst als Grundlagen neuer Ideen und Gesetze zu betrachten haben. Die Arbeiten und Speculationen über

*) Der Abdruck dieser Abhandlung ist um einige Monate verzögert worden, weil das grosse Reflectionsgoniometer, welches zur genauen Messung der Schwefelkrystalle erforderlich war, erst jetzt in unsere Hände gekommen ist.

Digitized by Google

das von Dumas *) zuerst beachtete Atomvolumen, welche von Ammermüller, Schröder und namentlich von Kopp ausgegangen sind, zeigen das allgemeine Interesse, welches diese Fragen hervorgerufen haben. Seit längerer Zeit haben wir gleichfalls eine ausgedehnte Reihe von Versuchen angestellt, welche wenigstens einige Puncte näher kennen lehren sollten. Wir beabsichtigten anfangs, unsere Resultate in ihrer ganzen Vollständigkeit mitzutheilen, indessen glauben wir bei dem gegenwärtigen Interesse, welches der Gegenstand einmal erregt hat, nicht länger zögern zu dürfen, diejenigen Thatsachen zu publiciren, zu denen wir bisher gelangt sind.

In einer Abhandlung des einen von uns über den Allanit, Orthit, Cerin und Gadolinit **) ist einer merkwürdigen Erscheinung beim Glühen mehrerer dahin gehörenden Mineralien gedacht worden, welche sehr für die atomistische Theorie zu sprechen scheint. Die dort angeführten Thatsachen sind es, welche, da sie zu so überraschenden Resultaten führten, die vorliegenden Untersuchungen veranlassten.

Der Gesichtspunct, von welchem wir bei denselben ausgingen, ist im Wesentlichsten folgender: Wenn die Materie nicht ein ununterbrochenes raumerfüllendes Continuum, sondern ein aus gesonderten, neben einander liegenden Individuen (Atomen) zusammengesetztes Ganze ist, gleichsam ein Integral unendlich kleiner Materiendifferenziale, so ist es eine Möglichkeit, dass diese integrirenden kleinsten Theilchen oder Atome bei denselben (chemisch einfachen oder zusammengesetzten) Körpern nicht immer dieselbe relative Lage zu einander haben. Nehmen wir einstweilen alle Atome der Einfachheit halber als Kugeln an, die einander berühren (welches letztere in der Wirklichkeit allerdings durchaus nicht der Fall sein kann), so zeigt eine leichte und einfache Betrachtung, welche in der oben angeführten Abhandlung ausgesprochen worden ist ***), dass dieselben auf verschiedene Art gruppirt sein können, und dass da-

---

*) *Traité de Chimie appliquée aux arts. T. I. (1828.) Introduction p. XLVI.*

**) Poggend. Ann. Bd. LI. S. 407 und dies. Journ. Bd. XXII. S. 479.

***) Dies. Journ. Bd. XXII. S. 481.

Digitized by Google

her bei absolut gleicher Anzahl von Atomen den verschiedenen Gruppirungen verschiedene Volumina und folglich auch verschiedene spec. Gewichte und verschiedene spec. Wärmen zukommen müssen.

Es ist nun hauptsächlich in folgenden Fällen wahrscheinlich, dass bei einem und demselben Körper die Gruppirung der Atome als eine verschiedene betrachtet werden kann: 1) wenn derselbe *pyrognomisch* ist, d. h. wenn er wie Gadolinit, Orthit, Allanit, Eisenoxyd, Titansäure, Chromoxyd u. s. w. beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigt *), nach welcher er, ohne Veränderung in seinen Bestandtheilen, dennoch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert erscheint. Es ist alsdann anzunehmen, dass die Verschiedenheiten, welche ein solcher Körper vor und nach dem Glühen zeigt, nur auf verschiedenen Anordnungen der Atome basirt sind. 2) Wenn derselbe Körper mehr als *eine* Krystallform besitzt, wie z. B. der Schwefel, die Titansäure, der kohlensaure Kalk, der Kohlenstoff u. a. m. 3) Wenn ein krystallisirter Körper geschmolzen werden kann und beim Erkalten nicht wieder krystallisirt, ja nicht einmal eine krystallinische Structur annimmt, wie es von Magnus bei dem Granat und dem Vesuvian, von Rammelsberg bei dem Axinit gefunden worden ist. 4) Wenn der entgegengesetzte Fall eintritt, von dem das Réaumur'sche Porcellan das bekannteste Beispiel ist. 5) Wenn ein krystallisirter Körper geschmeidig ist, d. h. wenn seine Atome

*) Ob man berechtigt sei, aus der *Lichtentwickelung*, welche die pyrognomischen Körper beim Erhitzen zeigen, auch auf eine sie begleitende *Wärmeentwickelung* zu schliessen, dazu mangeln uns bis jetzt noch die hinreichenden Versuche. H. Rose hat zu zeigen gesucht (Poggend. Ann. Bd. LII. S. 595 und dies. Journ. Bd. XXIII. S. 454), dass bei dem Chromoxyd und bei dem Gadolinit von Ytterby die Lichtentwickelung von keiner, oder doch wenigstens von keiner bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet sei. Sollte es sich später zeigen, dass alle hierher gehörigen Körper nur Licht und keine Wärme entwickeln, so wäre der Name *pyrognomische* Körper nicht länger passend; man müsste sie sodann *phlogognomische* nennen. Wir haben uns indessen überzeugt, dass einige Körper aus einer Form in eine andere unter bemerkbarer Wärmeentwickelung übergehen, ohne dieselbe bis zur Feuererscheinung zu steigern; diese müssten *thermognomische* genannt werden.

Digitized by Google

gegen einander durch Druck verschiebbar sind, wie es bei den geschmeidigen Metallen, z. B. dem Silber, dem Kupfer, Platin u. s. w. der Fall ist, welche krystallisirt erhalten werden können. Werden die Krystalle solcher Metalle mit kolossaler Gewalt zusammengepresst, so kann man leicht vermuthen, dass die Atome dann sehr stark genähert werden müssten, sich bestreben würden, den möglichst kleinsten Raum einzunehmen, d. h. sich so an einander zu legen, dass eine Atomenkugel von 12 anderen berührt wird. Wird daher in diesem letztern Falle die Anordnung der Atome im krystallisirten Zustande eine *andere*, so müssen sich nothwendiger Weise Verschiedenheiten im spec. Gewicht zeigen, je nachdem das Metall krystallisirt oder durch heftigen Druck zusammengepresst ist.

In allen diesen fünf Fällen müssen, wenn die Theorie der Atome in dieser Art überhaupt wahr ist, den verschiedenen Zuständen der Gruppirung bei denselben Körpern verschiedene Volumina und daher verschiedene specifische Gewichte und specifische Wärmen entsprechen. *Es müssen*, mit anderen Worten, *dem geglühten und ungeglühten Zustande eines pyrognomischen Körpers, den beiden verschiedenen Krystallformen eines dimorphen Körpers, wie auch den verschiedenen Zuständen der isomeren Körper, dem krystallisirten und dem amorphen Zustande und vielleicht endlich einem krystallisirten und einem stark zusammengepressten Metalle verschiedene specifische Gewichte und specifische Wärmen zukommen.*

Ja man wird sogar, wenn sich die Art der Atomengruppirung durch Umstände irgend welcher Art vermuthen lässt, daraus mathematisch genau berechnen können, welches spec. Gewicht den Körpern in den verschiedenen Fällen zukomme. Beim Gadolinit, Allanit und Orthit ist es jetzt schon möglich gewesen, diese Berechnung auszuführen.

Ehe wir uns weiteren theoretischen Speculationen hingeben wollen, werden wir die Thatsachen mittheilen, auf welche wir unsere Ansichten zu stützen gedenken. Wir haben sowohl einfache als auch zusammengesetzte Körper untersucht, und zwar von jenen namentlich dem *Schwefel* unsere Aufmerksamkeit zugewandt, da wir in diesem so leicht zugänglichen Körper eines der elegantesten und frappantesten Beispiele aus der Classe der hier in Betracht kommenden Stoffe besitzen. Diese erste,

Digitized by Google

einleitende Abhandlung wird sich daher nur mit dem Schwefel beschäftigen. Ob die bei diesem und den anderen Körpern gewonnenen Resultate *für* oder *gegen* die Atomentheorie sprechen mögen, so werden sie doch jedenfalls einen Platz in dem Bereiche der Wissenschaft finden; und wenn sie vielleicht nicht benutzt werden können, ein wissenschaftliches Gebäude nach unseren Ideen zu errichten oder zu befestigen, so wird früher oder später der Meister nicht fehlen, dem sie als Bausteine zu einem System irgend einer andern Art nicht unwillkommen sein werden.

I. *Schwefel.*

1. *Specifische Gewichtsverhältnisse.*

Mitscherlich hat zuerst bemerkt, dass der Schwefel in zwei durchaus von einander abweichenden Formen krystallisiren könne *), von denen die eine zum 1- und 1axigen, die andere zum 2- und 1gliederigen System gehört. Die Krystalle der ersten Modification werden erhalten, wenn der Schwefel aus seinen Auflösungsmitteln, wie Chlorschwefel, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u. s. w., oder durch Sublimation (der natürliche gediegene krystallisirte Schwefel) krystallisirt. Krystalle der zweiten Modification bilden sich, wenn der Schwefel aus dem geschmolzenen Zustande in den festen übergeht.

Die Frage, deren Lösung hier namentlich in Betracht kommen musste, ob beiden Krystallformen ein und dasselbe spec. Gewicht und dieselbe spec. Wärme zukäme, wäre durch directe Versuche sehr leicht zu entscheiden gewesen, wenn sich der Ausführung derselben nicht eine Schwierigkeit entgegengestellt hätte, welche nur schwer beseitigt werden konnte. Die Krystalle nämlich, welche durch Schmelzung und Erstarrung des Schwefels erhalten werden, sind von ausserordentlicher Unbeständigkeit. Im Anfange erscheinen sie völlig klar und durchsichtig, ohne schnell ihren Zustand zu ändern und undurchsichtig zu werden; ihre Farbe ist braungelb, ungefähr wie die

---

*) Denkschriften der Academie der Wissenschaften zu Berlin, 1823 u. *Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIV. p. 264.*

Digitized by Google

des geschmolzenen Schwefels bei 120°. Versucht man indessen eine hinreichende Menge von Krystallen zu einer specifischen Wägung vorzubereiten, so zeigen dieselben während der dazu nothwendigen Manipulationen, des Benetzens u. s. w., sehr bald hellgelbe undurchsichtige Puncte, welche sich mit grosser Geschwindigkeit zu vergrössern und zu vermehren pflegen. Wenn man sie endlich unter Wasser gebracht hat, so ist gewöhnlich schon der grösste Theil derselben in diesen veränderten Zustand übergegangen. Die Empfindlichkeit der braunen durchsichtigen Krystalle ist so gross, dass selbst die gelindeste Erschütterung, durch Anblasen hervorgebracht, die Durchsichtigkeit derselben vernichtet. Es ist daher gar nicht möglich, die Krystalle ihrem spec. Gewichte nach zu bestimmen, wenn man nicht einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet, welche ihnen etwas mehr Beständigkeit verleihen. Man muss nämlich die frisch erhaltenen Krystalle etwa während 24 Stunden völlig in der Ruhe sich selbst überlassen, sie gegen jede Erschütterung und gegen zu schnelle Abkühlung sorgfältig schützen.

Um eine hinreichende Menge dieser Krystalle zu erhalten, schmolzen wir ungefähr 50 Pfund Schwefel in einem passenden Topfe über Kohlenfeuer und liessen die geschmolzene Masse langsam abkühlen, indem wir das Gefäss mit vielen Tüchern umgaben. Sobald die auf der Oberfläche sich bildende Kruste eine Dicke von 1—1½ Zoll erreicht hatte, was man leicht durch ein mittelst eines heissen Eisendrahtes hineingemachtes Loch untersuchen kann, so wurde die Oeffnung erweitert und darauf durch Umkehren des Topfes aller noch flüssige Schwefel ausgegossen. Der Topf blieb in dieser umgekehrten Stellung etwa 24 Stunden stehen, bedeckt mit einer Menge von schützenden Tüchern. Am andern Tage wurde der Topf vorsichtig zertrümmert und dann die ganze Schwefeldruse mittelst einer geeigneten Säge, deren Zähne gut auswärts gebogen sein müssen, quer durchgesägt. Geschieht das Auseinandersägen früher, und zwar gleich nach der Bildung der Krystalle, so werden die meisten schon während dieser Operation durch die dabei stattfindenden Erschütterungen undurchsichtig und können zu dem Versuche nicht mehr verwandt werden. Noch zweckmässiger verfährt man, wenn man den Topf, sobald man die Krystalle herausnehmen will, in der umgekehrten Stellung lässt

Digitized by Google

und nun die unten befindliche Decke mit einem heissen Eisenstabe ringsherum abschmilzt und sie herausnimmt. Auf diese Weise legt man die Krystalle ohne die geringste Erschütterung ganz bloss. Sie zeigen dann meist auch keine Veränderung.

Wir glaubten durch die bedeutende Schwefelmenge, welche in einem Versuche das Gewicht eines halben Centners überstieg, auch die Bildung sehr grosser Krystalle zu erzielen; jedoch fanden wir sie nur ausserordentlich lang und keineswegs sehr dick und breit, und überdiess sehr streifig, so dass wir namentlich bei den krystallographischen Bestimmungen es vorzogen, die Quantität des Schwefels zu vermindern.

Man bricht nun sehr vorsichtig die schönsten und grössten Krystalle mit einer Pincette mit Elfenbeinspitzen, die man noch mit Leder überziehen kann, heraus und bereitet sie zur Wägung vor. Es tritt jedoch nun hier der unangenehme Umstand ein, dass die Krystalle meistens durch Zusammengruppirung einspringende Winkel und Ecken bilden, aus denen es äusserst schwierig ist, beim Versenken unter Wasser die Luftblasen zu entfernen, und während man sich damit noch bemüht, werden die Krystalle unter den Händen oft undurchsichtig. Aus diesen Gründen ist es in der That sehr schwierig, das wahre spec. Gewicht der durchsichtigen Krystalle zu bestimmen.

Am allerbesten gelangten wir noch zum Ziele, indem wir vollkommen durchsichtige Krystalle mit der grössten Vorsicht ablösten, sogleich in Wasser von ungefähr 40° C. brachten und diess unter einer sehr guten und schnell evacuirenden Luftpumpe sehr rasch sieden liessen; dabei ward es ungefähr 10 Minuten erhalten. Das Sieden darf indessen nicht zu heftig geschehen, denn sonst stossen die Krystalle zu heftig an einander, und diese Erschütterung reicht hin, sie in kurzer Zeit undurchsichtig zu machen. Aus diesen Krystallen wählten wir die noch durchsichtigen heraus und konnten sie jetzt mit ziemlicher Genauigkeit wägen. Ihr absolutes Gewicht wurde erst nachher bestimmt, indem wir sie 14 Tage bis 3 Wochen im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen liessen, nachdem wir sie in sehr kleine Stücke zerbrochen hatten.

Diese Operation, welche viel Zeit und Mühe erforderte, suchten wir bald zu umgehen. Wir schlugen daher ein andres Verfahren ein, welches sich uns aus folgenden Gesichtspuncten

Digitized by Google

darstellte: Wenn Schwefel geschmolzen wird und er langsam erstarrt, so bildet er im festen Zustande, wie es der Augenschein schon lehrt, eine Zusammenhäufung von Krystallen. Die Farbe, welche der eben erstarrte Schwefel besitzt, ist die braune, welche die frischen Schwefelkrystalle gleichfalls haben; er ist durchscheinend, wie eine verworrene Masse durchsichtiger Krystalle; nach einiger Zeit zeigt er dieselben Veränderungen, welche man an den Krystallen selbst wahrnimmt; aus der braunen Farbe geht er in die gelbe über, eben so wie die braunen Krystalle später gelb werden.

Es war daher höchst wahrscheinlich, wenn nicht schon gewiss, dass der Schwefel im ersten Augenblicke in der That ein Aggregat jener Krystalle selbst sei; er musste daher auch die Eigenschaften jener Krystalle besitzen, namentlich dasselbe spec. Gewicht zeigen. Es ist nun unvergleichlich leichter, ein solches Schwefelstück unter Wasser zu wägen, als viele einzelne Krystalle; wir begannen daher nach mehreren Versuchen von Krystallwägungen, die uns nicht ganz befriedigend zu sein schienen, eine neue Reihe von Versuchen über das spec. Gew. von erstarrten Schwefelstücken.

Zu dem Ende schmolzen wir eine Quantität Schwefel in einem röhrenförmigen Reagensglase, welches von der geschmolzenen Masse fast vollständig angefüllt wurde. Der Schwefel wurde zum Kochen erhitzt, auf diese Weise von allen Luftblasen, die darin sein konnten, befreit und nun einem langsamen Erkalten unterworfen. Als er erstarrt war, wurde das Glas möglichst schnell und vorsichtig zersprengt und von dem cylinderförmigen Schwefelstück getrennt. Das so erhaltene Schwefelstück wurde etwa in der Mitte durchgeschnitten und nur das untere Ende zur specifischen Wägung benutzt, da der obere Theil, und zwar nicht allein in der Nähe der Oberfläche, stets von sehr undichter Beschaffenheit ist, indem der Schwefel sich beim Erstarren zusammenzieht und also immer in der Mitte eine tiefe, durch lockere Krystalle ausgefüllte Grube zeigt. Das passende Schwefelstück wurde an einem Haare befestigt und auf einer Oertling'schen Wage, welche bei 150 Gr. Belastung (auf jeder Schale) noch mit Genauigkeit ½ Mgr. angab, dem spec. Gew. nach bestimmt Jedoch auch diese Methode, wenn sie auch leichter zu dem der Genauigkeit sich nähernden Re-

Digitized by Google

sultate führt als die Krystallwägung, leidet an schwer zu umgehenden Unvollkommenheiten. Die Glasstücke des abgesprengten Reagensglases sind oft nicht ganz leicht von dem Schwefel zu trennen, und durch die dazu erforderlichen Manipulationen kann es nicht vermieden werden, dass der Schwefel sich auch hierbei schon etwas verändert.

Wir hofften diesem Uebelstande zu begegnen, indem wir eine messingene Form anfertigen liessen, welche einen hohlen, unten geschlossenen Cylinder darstellte, der in der Mitte senkrecht durchschnitten und an den Seitenflächen genau abgeschliffen war. In diese wurde der Schwefel hineingegossen. Als sie aus einander genommen wurde, nach dem Erstarren der Masse, blieb der Schwefel an den Metallwänden fest haften. Nur schwierig konnte diess vermieden werden, und als es uns endlich glückte, war der Schwefel so blasig, dass er sich zu dieser Untersuchung durchaus nicht eignete. Diese Blasen können nur durch anhaltendes Kochen des Schwefels in der Form vermieden werden, und dadurch wird das Anhaften des Schwefels an einer metallenen, auch mit einem Beschlage versehenen Form nur noch mehr begünstigt. Sehr vollkommen gelang indessen folgendes Verfahren, bei dem wir nun endlich stehen blieben: Eine sehr conisch zulaufende, unten zugeschmolzene Glasröhre (am besten ein unten zugeschmolzener abgesprengter Retortenhals), an welcher mit einer scharfen Feile ungefähr in der halben Höhe ringsherum ein Einschnitt gemacht worden war, wurde mit Schwefel angefüllt und dieser darin stark gekocht. Nach dem Erstarren wurde das noch warme Glas in der Mitte durchbrochen und gleich nach dem Erkalten gewogen und das spec. Gew. des Glases mit dem Schwefel genommen. Wir liessen jetzt beides unter Wasser liegen. Nach einigen Tagen konnte man ohne die geringsten Umstände das Schwefelstück aus der Glashülle herausziehen und so das Gewicht dieser sowohl unter Wasser als auch in der Luft bestimmen. Daraus ergab sich dann mit Leichtigkeit und Sicherheit das spec. Gew. des Schwefels.

In dem folgenden Abschnitte sind die Resultate aller unserer Wägungen zusammengestellt.

Digitized by Google

A) Specifisches Gewicht der Schwefelkrystalle der ersten Modification.

Was die Bestimmung des spec. Gewichtes dieser Krystalle anlangt, so ist dieselbe nur mit wenig Schwierigkeiten verknüpft und auch schon früher von mehreren Chemikern ausgeführt worden. Gewöhnlich wird dasselbe zu 1,999 angegeben. Berzelius führt die Zahl 1,98 an, es ist uns unbekannt, ob nach eigenen oder fremden Versuchen. Die Zahlen, welche von den übrigen Beobachtern herrühren, sind ungemein verschieden; von den meisten der Abweichungen werden wir im Stande sein, die Gründe anzugeben.

1. Brisson, käuflicher geschmolzener Schwefel in Form von Stangen 1,9907. T. 14°R.
2. Böckmann, eben solcher 1,868.
3. Gehler, Schwefelblumen 2,086.
4. Karsten, ein geschmolzener Krystall 1,9889.
5. Fontenelle, kleine blassgelbe Krystalle 1,898.
6. Bischof, Schwefelkrystall aus Schwefelkohlenstoff 1,927.
7. Thomson, Stangenschwefel 1,977.
8. Thomson, eine andere Sorte 2,000.
9. Brisson, natürlicher Schwefel von schön citronengelber Farbe 2,0332. T. 14° R.
10. Karsten, ganz reiner natürlicher Schwefel 2,05001. T. 0°.
11. Mohs, prismatischer Schwefel 2,072.
12. Breithaupt, brauner Schwefel v. Radeboy 1,989.
13. Dumas u. Roget, natürlicher Schwefel 2,086.
14. Thomson, schmieriger, in Wasser gegossener 2,325(!)
15. Osann, eben solcher 2,027.

Diese von einander sehr verschiedenen Zahlen werden ihre Erklärung finden, wenn wir unsere Versuche mitgetheilt haben werden.

Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes des Schwefels ist ausser der Anwendung eines ganz reinen Schwefels nur noch zu beachten, dass man nicht zu grosse Krystalle zur Wägung nimmt, da diese häufig Höhlungen einschliessen. Auch ist es nicht anzurathen, das sonst wohl gebräuchliche Uhrglas, auf welches man die zur spec. Gewichtsbestimmung anzuwen-

Digitized by Google

denden Körper legt, zu benutzen, weil diess seiner flach gewölbten Form wegen dem Wasser einen verhältnissmässig sehr grossen Widerstand darbietet und daher die Wägung sehr schwierig und unsicher macht. Wir wandten statt dessen einen kleinen Eimer von polirtem Silberblech an, wie ihn nebenstehende Figur in der halben natürlichen Grösse zeigt. Derselbe kann auch noch, natürlich mit den gehörigen Vorsichtsmaassregeln, unter Wasser mit einem Deckel verschlossen werden, so dass er beim Auf- oder Niedersteigen dem Wasser nicht beträchtlichen Widerstand leistet. Letzteres ist jedoch nicht einmal nöthig, wenn man zu den Wägungen etwas grössere Quantitäten anwendet. Die Benutzung des Eimerchens allein gestattet eine Genauigkeit von ungefähr 1 bis ½ Mgr.

Bei Anwendung des Uhrglases ist eine Unsicherheit von 2—5 Mgr. fast gar nicht zu vermeiden. Die Wägungen, welche wir anstellten, fanden alle bei 20° C. statt. Bei jeder einzelnen werden wir die Menge der angewandten Substanz angeben, um darnach ihre Genauigkeit beurtheilen zu können.

I. Krystalle, aus Schwefelkohlenstoff erhalten. Um diese Krystalle vollständig von der Luft zu befreien, welche anhaften oder in Höhlungen hätte zurückgehalten werden können, wurden sehr kleine Exemplare ausgewählt, diese aber noch zerbrochen und anhaltend mit Wasser ausgekocht, wodurch sie, wie wir uns vollständig überzeugten, nicht die geringste Veränderung erlitten. Nach dem Wägen wurden sie dann über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht, getrocknet und nun noch einmal ihrem absoluten Gewichte nach bestimmt. Eine andere Partie wurde nur sorgfältig benetzt.

1) 6,833 Gr. benetzt	2,051	spec. Gew.
2) 5,218 — —	2,049	—
3) 5,102 — gekocht, aber nicht zerbrochen u. vielleicht Höhlungen enthaltend	2,039	—
4) 8,210 — gekocht	2,050	—
5) 6,105 — —	2,049	—

II. Durchsichtiger natürlicher gediegener Schwefel. Dieser war zum Theil krystallisirt, zum Theil in grossen Stücken.

Digitized by Google

Nach der Wägung wurde er destillirt; nur bei No. 3 war ein Rückstand geblieben, welcher wägbar war.

1)	10,483 Gr. hellgelb, in kleinen Stücken gewogen, aber nicht gekocht	2,066	spec. Gew.
2)	7,321 — eben so	2,065	—
3)	3,241 — dunkelgelb, von Girgenti (durchsichtig)	2,070	—
4)	4,417 — hellgelb, vom Vesuv	2,068	—
5)	4,309 — eben so	2,062	—

III. Geschmolzener Schwefel. Die braunen Schwefelkrystalle, welche wir einige Tage hatten liegen lassen, bis sie völlig gelb geworden waren, wurden gekocht und dann dem spec. Gewichte nach bestimmt; ausserdem wurden noch Schwefelstücke gewogen, von denen das erste und zweite aus zusammengeschmolzenen Krystallen, das dritte aus zusammengeschmolzenem Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, erhalten worden war. Diese Stücke wurden gleichfalls in sehr kleine Stückchen zerschlagen und sehr anhaltend gekocht.

1)	2,959 Gr. Krystalle, gekocht	2,037	spec. Gew.
2)	10,687 — eben so	2,038	—
3)	12,421 — eben so	2,042	—
4)	8,761 — Stücke, gekocht	2,050	—
5)	8,101 — eben so	2,046	—
6)	9,521 — eben so	2,047	—

Wenn wir aus diesen sechzehn Beobachtungen das Mittel ziehen, so finden wir das spec. Gew. des Schwefels durchschnittlich zu 2,0518. Wenn wir indessen die fünf Beobachtungen mit dem natürlichen Schwefel ausschliessen, weil dieser doch wohl durch einige fremde Beimischungen eine zu hohe Zahl ergeben hat, so finden wir für den Schwefel die Zahl 2,0454. Für den natürlichen würden wir hingegen die Zahl 2,066 haben.

Von den oben angeführten Zahlen anderer Beobachter stimmen einige ziemlich nahe mit uns überein. Brisson's natürlicher Schwefel war zu 2,0332 gefunden worden, Karsten fand ihn zu 2,05, Mohs zu 2,072, Dumas und Roget zu 2,086. Dieselbe Zahl fand Gehler für die Schwefelblumen. Nur Breithaupt giebt für den natürlichen eine auffallend niedrige Zahl an, 1,989. Es ist möglich, dass Bris-

Digitized by Google

son's Zahl, die niedrigste bis auf Breithaupt's, die richtige ist; sie entfernt sich jedoch von der unsrigen, 2,066, sehr stark, und wir möchten daher fast glauben, sie sei nicht völlig genau. Bei Mohs und Dumas und Roget haben vielleicht einige Unreinigkeiten das Gewicht erhöht. Wir glauben daher das spec. Gewicht des *natürlichen reinen Schwefels* zwischen 2,05 und 2,066 festsetzen zu dürfen, ohne eine wesentliche Unrichtigkeit anzunehmen.

B) Specifisches Gewicht von Krystallen der zweiten Modification.

Um dieses mit gehöriger Sicherheit zu bestimmen, wandten wir die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln an und führten auf diese Weise folgende Versuche aus:

1) Kleine, ganz durchsichtige Schwefelkrystalle, durch Schmelzen des Schwefels erhalten, auf oben angegebene Weise behandelt, konnten nicht so schnell gewogen werden, dass sie nicht zum Theil wären undurchsichtig geworden.

3,685 Gr. derselben zeigten ein spec. Gew. von 2,001.

Bei einem andern Versuche gaben:

4,260 Gr., ebenfalls schon etwas gelb, 1,999.

Noch während die Krystalle sich auf der Wage befanden, nahmen die Flecken zu und mit ihnen ihr spec. Gewicht. Wir haben noch mehr Versuche mit diesen Krystallen angestellt, jedoch nur Zahlen erhalten, welche zwischen 1,999 und 2,012 lagen. Wir verliessen bald diesen Weg und stellten folgenden Versuch an.

2) Die Schwefelkrystalle, welche aus dem Schwefelkohlenstoffe herauskrystallisirt waren und deren spec. Gewicht wir zu 2,051 gefunden hatten, wurden eingeschmolzen, der untere Theil der Schwefelstange abgeschnitten und bis zur Temperatur von 20° C. erkalten gelassen. Das absolute Gewicht des Stükkes betrug 3,835 Gr., unter Wasser wog es 1,1915 Gr.; sein spec. Gew. war also 1,998, mithin bedeutend geringer als im ersten krystallisirten Zustande. Man könnte hier einwenden, dass diese Verminderung des spec. Gewichtes von Undichtigkeiten oder eingeschlossenen Luftbläschen herrühren könnte. Wir machten uns selbst diesen Einwurf, obwohl wir durchaus keine Möglichkeit sahen, wie diese hier hätten mit in's Spiel kommen können. Wir liessen daher das Schwefelstück so lange unter

Digitized by Google

Wasser liegen, bis sein Aussehen zu erkennen gab, dass sich sein innerer Zustand geändert hatte; seine ursprünglich ganz braune Farbe ging nämlich in die gewöhnliche schwefelgelbe über. Dabei trat eine starke Vermehrung des spec. Gewichtes ein, nach 24 Stunden betrug es 2,023, nach abermals 24 Stunden 2,030, welches sich endlich bis auf 2,031 vermehrte. Wir vermutheten, es würde bis auf 2,051 steigen; jedoch da es nach mehreren Tagen nicht weiter zunahm, so wurde der Versuch unterbrochen. Diess Verhalten beweist nun ganz deutlich, dass es nicht Höhlungen sind, welche jenes geringere spec. Gewicht herbeiführten.

3) Eine Quantität von Schwefelkrystallen, welche durch Erstarren des geschmolzenen Schwefels erhalten und nach einigen Tagen undurchsichtig und gelb geworden waren, wurden ihrem spec. Gewichte nach bestimmt. Wir fanden es zu 2,038. Von diesen wurde eine bedeutende Partie geschmolzen, so dass ein zur spec. Gewichtsbestimmung geeignetes Schwefelstück von 14,3545 Gr. Schwere erhalten wurde. Nachdem es völlig erkaltet war, wurde sein spec. Gewicht so schnell als möglich genommen, und zwar mit der grössten Sorgfalt, um das Anhängen aller Luftblasen zu vermeiden, was bei der Glätte und Ebenheit der Oberfläche sehr leicht zu erreichen war. Im Wasser wog es 7,1540 Gr., sein spec. Gew. betrug also 1,993; also ganz übereinstimmend mit dem Versuche 2. Differenz 0,005. Wir liessen jetzt das Schwefelstück an der Wage unter Wasser hängen und beobachteten die fortwährende Gewichtszunahme. Nach Verlauf von 3 Stunden wog es 7,179 Gr.; spec. Gew. = 2,00. Nach wiederum 2 Stunden wog es 7,201, spec. Gew. also = 2,006; nach abermals 4 Stunden 7,237, also das spec. Gew. = 2,016. 10 Stunden später hatte sich das Gewicht bis auf 7,254 vermehrt, wo sich das spec. Gew. also auf 2,022 stellte. Weiter wurde der Versuch nicht fortgesetzt. Folgende Tabelle giebt einen recht klaren Ueberblick über die gefundenen Verhältnisse.

Digitized by Google

Zeiträume.	14,3545 Gr. Schwefel: Wogen unter Wasser	Das gleiche Vol. Wasser wog	Spec. Gew.
Anfang der Wägung	7,154	7,2005	1,993
nach 3 Stunden	7,179	7,1745	2,000
nach 2 Stunden	7,201	7,1535	2,006
— 4 —	7,237	7,1175	2,016
— 10 —	7,254	7,1005	2,022.

4) Dieser Versuch wurde ganz auf dieselbe Weise angestellt; wir wollen uns jedoch darauf beschränken, die Endpuncte desselben anzugeben. Ein Stück von 25,008 Gr. zeigte anfangs ein spec. Gew. von 1,992; nach 24 Stunden war es bis auf 2,020 gestiegen, nach abermals 24 Stunden bis auf 2,025 und nach 48 Stunden auf 2,034, wo es constant blieb.

5) Diese Schwefelstücke waren jedoch durch die Manipulationen während des Abnehmens der Glashülle so stark erschüttert worden, dass sie schon zum Theil eine gelbe Farbe angenommen hatten. Wenn diese gelben Flecken auch sehr unbedeutend waren, als die Wägungen begannen, so mussten sie doch das spec. Gew. des Schwefels schon erhöht haben; wir glaubten daher nicht 1,992 als das wahre spec. Gew. des Schwefels in dem braunen Zustande ansehen zu dürfen, sondern diess wahrscheinlich noch niedriger annehmen zu müssen. Unsere Vermuthung wurde bestätigt durch die Versuche, welche wir mit dem Schwefel anstellten, ohne dass wir die Glashülle abnahmen. Bei dem ersten Versuche wurden 29,584 Gr. angewandt. Sie zeigten anfangs ein spec. Gew. von 1,986, denn sie wogen unter Wasser 14,687 Gr.; nach mehreren Tagen hatte das Gewicht unter Wasser bis auf 15,370 zugenommen; das spec. Gew. betrug in diesem Falle 2,042.

6) Dieser letzte Versuch, den wir mittheilen wollen, war in unseren Augen der gelungenste. Die angewandte Schwefelmenge betrug 18,773 Gr. Das spec. Gew. war zu Anfang der Wägung 1,982 und nach 5 Tagen 2,041.

Die Condensation, welche hierbei stattfindet, ist ziemlich beträchtlich; wir konnten sie augenblicklich daran bemerken, dass die Schwefelstücke, welche die Glasröhren in den letzten Versuchen vollkommen ausfüllten, nach und nach sich so stark zusammenzogen, dass sie mit Leichtigkeit aus den Gläsern herausgenommen werden konnten. Dennoch bemerkten wir niemals eine Zunahme des spec. Gewichtes bis auf 2,05, obwohl

Digitized by Google

wir doch Schwefel angewandt hatten, welcher vor dem Schmelzen dieses Gewicht besass. Die Erklärung davon fanden wir sehr bald in einer zweiten, anfangs uns überraschenden Erscheinung. Als wir nämlich das Schwefelstück aus dem Versuche 6, dessen absolutes Gewicht 18,773 gewesen war, nach beendigtem Versuche wiederum wogen, fanden wir es zu 18,862. Wir trockneten es noch einmal so sorgfältig ab, als es irgend geschehen konnte, ohne eine Verminderung des Gewichtes herbeizuführen. Wir brachten es jetzt über Schwefelsäure in den luftleeren Raum, und als es dort 3 bis 4 Tage verweilt hatte, fanden wir sein absolutes Gewicht zu 18,774. Dieser Schwefel wurde jetzt in kleine Stücke zerschlagen, anhaltend gekocht und nun sein spec. Gew. genommen, wir fanden es nun zu 2,050. Es ist also ganz klar, dass der Schwefel, wenn er aus dem braunen Zustande in den gelben oder aus dem weniger dichten in den dichten übergeht, diess nur unter Bildung einer grossen Menge von Sprüngen geschieht, welche so fein sind, dass das Wasser nicht eindringen kann, wenn sie einmal mit Luft gefüllt sind. Am vollständigsten füllen sie sich natürlich mit Wasser, wenn sie die Umwandlung unter Wasser erleiden. Aber auch dort scheinen sich einige Sprünge und Risse nicht ausfüllen zu können, wie das spec. Gew. der angeführten Proben beweist. Der gewöhnliche Schwefel muss natürlich diese Sprünge in grosser Menge zeigen, daher das spec. Gew. desselben immer viel niedriger erscheinen muss, als es in der That ist. Gewöhnlich ist ausserdem der Schwefel von so vielen kleinen Höhlungen durchdrungen, dass er schon dadurch leichter werden muss; aber auch bei ganz dichten Stücken fanden wir das spec. Gew. zu 2,012, 2,013, 2,015 und einmal sogar zu 1,999. Als das letzte Stück zerschlagen und anhaltend gekocht worden war, besass es ein spec. Gew. von 2,031. Dieser Umstand erklärt die niedrigen Zahlen, welche andere Beobachter angegeben haben.

C) Specifisches Gewicht vom weichen Schwefel.

Die Angaben, welche Thomson und Osann über das spec. Gew. des weichen Schwefels gemacht haben, welches nach dem ersten 2,325 und nach dem letzten 2,027 sein sollte, sind so auffallend, dass uns diess schon bewogen haben würde,

Digitized by Google

hierüber genaue Beobachtungen anzustellen. Der Gegenstand lag uns ohnehin so nahe, dass wir natürlich nicht umhin konnten, ihm gleichfalls unsere volle Aufmerksamkeit zu widmen. Man erhält bekanntlich den weichen Schwefel sehr leicht, wenn man den dickflüssigen Schwefel in eiskaltes Wasser giesst; je kälter das Wasser ist und je grösser die angewandte Menge desselben, desto leichter erhält man den Schwefel in dem gewünschten Zustande. Bei den vier verschiedenen Versuchen, welche wir angestellt haben, fanden wir keine besonderen Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, wir wollen daher nur die einzelnen gefundenen Zahlen mittheilen. Das absolute Gewicht des Schwefels wurde nach beendeten Versuchen bestimmt, indem wir ihn unter der Luftpumpe über Schwefelsäure mehrere Tage liegen liessen.

1)	1,123 Gr.	ganz weicher Schwefel, welcher zähe war und sich in Fäden ziehen liess	1,957 spec. Gew.
2)	2,663 —	etwas fester als jener	1,960 —
3)	5,210 —	eben so	1,961 —
4)	3,457 —	sehr schmierig	1,958 —

Wir warteten nun, bis der Schwefel von No. 3 ganz fest geworden war; seine braune Farbe war noch nicht in die gelbe übergegangen, aber er war doch ganz fest und spröde geworden; sein spec. Gew. betrug jetzt 1,980.

Als das Schwefelstück ganz gelb geworden war, nahmen wir wieder sein spec. Gew. und fanden es zu 2,04i.

Wir haben alle Sorgfalt darauf verwandt, um diesen Versuchen die möglichste Genauigkeit zu verleihen, welche zu erreichen wir uns noch mehr bemühten, als wir die Differenzen bemerkten, welche zwischen unseren Versuchen und den oben erwähnten stattfanden; indessen ist es uns nicht möglich gewesen, eine Fehlerquelle oder auch die Ursache dieser Differenzen aufzufinden. Die Angabe von Osann stimmt ungefähr mit unserer letzten Zahl überein, indessen ist es möglich, dass er seine Zahl von einem weich gewesenen Schwefel genommen hat, welcher zum Theil schon in die gelbe Modification übergegangen war. Thomson theilt seine Zahl in seinem „*System of Chemistry of inorganic bodies, seventh edition 1831*“ nicht mit, so dass er sie vielleicht selbst nicht mit völligem Zutrauen

betrachtet. Man hat diesem braunen Schwefel eine besondere Zusammensetzung zuschreiben wollen; Thomson und Fourcroy meinten, es sei ein wenig oxydirter Schwefel, und jener suchte sogar seinen Sauerstoffgehalt auf 2,4 p.C. zu bestimmen.

Irvine und Davy zeigten jedoch, wie er dieselbe Veränderung auch bei abgehaltener Luft erleide. Wenn andere Beobachter, z. B. Gmelin *(Handb. I. S. 293. Anm.)*, meinten, es sei möglich, dass die braune Farbe von beigemischtem, durch die Hitze verändertem Bergpech herrühre, so wird diess schon dadurch widerlegt, dass der braune Schwefel später gelb wird.

D) Specifisches Gewicht des bis nahe zum Schmelzen erwärmten Schwefels.

Aus den bisherigen Versuchen hatte sich ergeben, dass die beiden verschiedenen Krystallformen des Schwefels, wenn sie im ungestörten Zustande sind, auch verschiedene spec. Gewichte zeigen, welche in eine Zahl zusammenfallen, wenn die eine Form durch Verschiebung ihrer Atome in die andere Form übergegangen ist, d. h. wenn der geschmolzen gewesene und erstarrte braune Schwefel gelb geworden ist. Wir suchten nun diese beständigere Form, die dichtere Modification, in die leichtere umzuwandeln, ohne sie zu schmelzen, und zwar dadurch, dass wir sie bis nahe an den Punct erhitzten, wo der Schwefel anfängt flüssig zu werden. Obgleich der Schwefel bekanntlich nicht zu den Körpern gehört, welche, ehe sie schmelzen, weich werden, so hatten wir doch Hoffnung, durch den anhaltenden Einfluss einer hohen Temperatur eine solche Umwandlung herbeiführen zu können, indem wir uns des Beispiels mit dem Réaumur'schen Porcellan und ähnlicher dahin gehörender Erscheinungen erinnerten, welche sich genau an diesen Versuch anschlossen. Wir erhitzten daher Schwefel, welcher aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt war, in einem Luftbade 12—14 Stunden lang bis zu 109—110° C. Die Erhitzung muss sehr lange fortgesetzt werden, wenn man die Umwandlung bewirken will. Zur Wägung wurden 10,344 Gr. angewandt, welche nach dem Erhitzen erst stark und anhaltend ausgekocht wurden, um alle Sprünge mit Wasser auszufüllen. Das spec. Gew. wurde zu 1,983 gefunden, während es früher 2,049 betragen hatte. Nach mehreren Tagen war es wiederum bis auf 2,048 gestiegen. Der

Digitized by Google

Versuch wurde mit ganz ähnlichem Erfolge wiederholt, als der Schwefel in einem Papin'schen Topfe bei 109 — 110° ungefähr 12 Stunden lang gekocht wurde. Wir haben also in diesen Verhältnissen wirklich ein ganz ähnliches Beispiel wie bei dem Réaumur'schen Porcellan, wenigstens in der Hinsicht, dass nahe dem Schmelzpuncte die Substanz schon im Stande ist, ihren Molecülärzustand zu verändern und aus dem einen in den andern überzugehen.

2. *Volumenverhältnisse.*

Obgleich die eben abgehandelten Versuche über das spec. Gew. der beiden Schwefelmodificationen sich alle auf die Volumenverhältnisse der Schwefelkrystalle beziehen, so haben wir es doch vorgezogen, in einem besondern Abschnitte diese Verhältnisse noch einmal zu betrachten, und zwar, wenn auch aus ähnlichen Gesichtspuncten, doch durch ganz andere Hülfsmittel unterstützt.

Durch eine sehr einfache Rechnung fanden wir nämlich, dass die Condensation des Schwefels, wenn er aus der leichtern Form in die schwerere übergeht, so bedeutend ist, dass sie, trotz der geringen Differenz zwischen 1,98 und 2,05, sich doch durch einen ganz einfachen Apparat wohl anschaulich machen lassen müsste. Von mehreren dergleichen Vorrichtungen, welche wir angewandt haben, wollen wir nur folgende beschreiben.

Wir füllten einen gewogenen Glaskolben von ungefähr 100 C. C. Inhalt zum Theil mit reinem Schwefel an, dessen Menge wir genau bestimmten. Derselbe wurde vorsichtig geschmolzen, so dass keine Dämpfe oder doch nur sehr wenige sich verflüchtigen konnten. Als er im Erstarren begriffen war, senkten wir ein kurzes, aber genaues Thermometer in den noch weichen Schwefel, tauchten den Kolben in siedendes Wasser, füllten ihn selbst damit an, brachten dasselbe unter der Luftpumpe in das heftigste Sieden und verschlossen den Kolben durch einen sehr guten, stark gepressten und sehr lange ausgekochten Kork, welcher vorher durchbohrt war und durch welchen eine unten etwas weite, oben aber in Zehntel Cubikcentimeter getheilte Glasröhre hindurchging. Bei dem Zukorken des Kolbens hatten wir Sorge, dass die Glasröhre sich zum Theil mit Wasser selbst anfüllte und dass das Thermometer in den untern Theil der-

Digitized by Google

selben hineinreichte. Der Kork wurde sodann selbst sehr sorgfältig mit Siegellack überzogen, so dass keine Spur von Feuchtigkeit dadurch entweichen konnte. Nachdem die Temperatur des Schwefels und des ganzen Kolbens ungefähr bis auf die des Zimmers, 20° C., herabgesunken war, wurde er in ein Gefäss mit 20° C. warmem Wasser gesetzt und nun der Stand des Wassers in der engen Röhre genau beobachtet. Eine Kappe von Stanniol verschloss das obere Ende der Röhre zwar nicht luftdicht, doch hinreichend, um eine Verdunstung des Wassers zu verhüten.

Als die braune Farbe des Schwefels in die gelbe überzugehen anfing, begann auch das Wasser in der engen Röhre zu sinken, ein sichtbarer Beweis, dass die Schwefelmasse sich in der That condensirte. Je mehr die gelbe Farbe überhand nahm, desto mehr fiel das Wasser in der Röhre; nach 2—3 Tagen war die Condensation vollendet, der Schwefel war vollends gelb geworden, und das Wasser fiel nicht mehr in der Röhre, ein Beweis, dass das Sinken desselben nicht auf einer fehlerhaften Construction des Apparates beruhte.

Bei dem ersten Versuche waren 91 Gr. Schwefel angewandt worden; diese hatten sich um 1,21 C. C. zusammengezogen, denn so viel war das Wasser in der engen Röhre gefallen.

In dem zweiten Versuche hatten sich 88 Gr. Schwefel um 1,20 C. C. condensirt; bei einem dritten Versuche endlich, in welchem 72 Gr. angewandt waren, fand eine Condensation von 1,10 C. C. statt. Der Condensationscoëfficient ist in den drei einzelnen Fällen:

I. 91 Gr. 1,21 C. C. = 1,33.
II. 88 — 1,20 C. C. = 1,36.
III. 72 — 1,10 C. C. = 1,38.

Diese Uebereinstimmung ist so gross, wie man sie von einem Versuche der Art nur erwarten kann.

Diese Zahlen stimmen auch ziemlich nahe mit den beobachteten Differenzen im spec. Gew. überein. Als die für den braunen Schwefel anzunehmende Zahl haben wir 1,982 gefunden; für die gelbe Modification würden wir 2,05 annehmen müssen, wenn wir nicht die Ueberzeugung gewonnen hätten, dass er bei der gewöhnlichen Umwandlung unter Wasser nicht diese Schwere erreicht, weil das Wasser nicht vollständig in die kleinsten Risse einzudringen vermag. Wir zerschlugen deshalb den Kolben und nahmen von den verschiedenen Schwefelstücken das spec. Gewicht, ohne sie weiter vorher besonders zu behandeln. Wir fanden es sehr übereinstimmend, bei I = 2,034, bei II = 2,033 und bei III = 2,036; wir wollen also 2,034 als Mittelzahl beibehalten. Diese Gewichte wurden bei 20° C. genommen. 1 Gr. Wasser nimmt nun, da es im Zustande der höchsten Dichtigkeit 1 C. C. Vol. besitzt, bei 20° C. fast genau 1,0015 C. C. ein, es muss daher 1 Gr. Schwefel von 1,982 spec. Gew. bei 20° C. 0,5053 C. C. und 1 Gr. von 2,034 spec. Gew. bei 20° C. 0,4923 C. C. einnehmen. Dabei haben wir folgende Verhältnisse:

91 Gr. Schwefel	v. 1,982 spec. Gew.	=	45,98 C. C.	
	v. 2,034 —	=	44,79 C. C.	
	Differenz	=	1,19 C. C.	beob. 1,21 C. C.
88 — —	v. 1,982 —	=	44,46 C. C.	
	v. 2,034 —	=	43,32 C. C.	
	Differenz	=	1,14 C. C.	beob. 1,20.
72 — —	v. 1,982 —	=	36,38 C. C.	
	v. 2,034 —	=	35,44 C. C.	
	Differenz	=	0,94 C. C.	beob. 1,10.

Ein etwas anderes Resultat erhalten wir, wenn wir die verschiedenen spec. Gewichte anwenden, welche wir bei den einzelnen Versuchen gefunden haben. Dann haben wir:

91 Gr. von 1,982 spec. Gew.	=	45,98 C. C.	
von 2,034 —	=	44,79 C. C.	
Differenz	=	1,19 C. C.	beob. 1,21.

Digitized by Google

88 Gr.	von 1,982 spec. Gew.	= 44,46 C.C.		
	von 2,033 —	= 43,38 C.C.		
	Differenz	= 1,08 C.C.	beob.	1,20.
72 —	von 1,982 —	= 36,38 C.C.		
	von 2,036 —	= 35,40 C.C.		
	Differenz	= 0,98 C.C.	beob.	1,10.

Wir halten diese Versuche für ziemlich genaue Controlen der oben angeführten Verhältnisse. Man wird die Abweichungen, welche im ersten Falle 0,02 C.C., im zweiten und dritten 0,12 C.C. betragen, nicht zu bedeutend finden, namentlich wenn man bedenkt, dass eine kleine, in dem Schwefel zurückgebliebene Höhlung sehr leicht einen solchen Fehler in der Beobachtung herbeiführen kann. Wir haben versucht, diese kleinen Differenzen, wenn auch nicht verschwinden zu lassen, sie doch unmerklicher zu machen, indem wir 500 Gr. Schwefel anwandten, indessen wird die Manipulation durch die dadurch bedingte Grösse des Apparates zu sehr erschwert, als dass sie befriedigende Beobachtungen gestattete.

3. *Thermische Verhältnisse.*

Da wir bei dem Uebergange der einen Form des Schwefels in die andere eine nicht unbeträchtliche Condensation wahrgenommen hatten, so musste sich uns natürlich die Idee aufdrängen, dass bei dieser Umwandlung auch Wärme entwickelt würde. Die Langsamkeit der Veränderung der Aggregation liess uns vermuthen, die Wärmeentwickelung würde vielleicht sehr unbedeutend sein, indessen fanden wir uns durch den Erfolg der Versuche, die wir hierüber anstellten, in der That überrascht.

Wir füllten ein weites Reagensglas mit Schwefel an, schmolzen diesen und senkten nun ein sehr empfindliches Thermometer hinein, an welchem man mit Leichtigkeit noch $^1/_{10}$ eines Grades C. genau beobachten konnte. Um dem Thermometer nicht eine zu grosse Länge geben zu müssen, da es doch wenigstens bis auf 115° C. erwärmt werden musste, so wurde an das obere Ende der Röhre eine kleine Kugel angeblasen, in welcher sich das Quecksilber ansammeln konnte; die Scala des

Digitized by Google

Thermometers reichte von — 10° bis + 45°C*). Als der Schwefel erstarrt war, wurde der kleine Apparat in einen Kasten gebracht und mit Baumwolle dicht umhüllt, um die Abkühlung recht langsam und gleichmässig eintreten zu lassen. Daneben wurde ein ganz genau correspondirendes Thermometer gelegt, welches nicht in Schwefel eingeschlossen war. Als beide Thermometer ganz gleich standen, wurde das Schwefel enthaltende Reagensglas durch ganz schwache Schläge leise erschüttert, und fast augenblicklich trat ein lebhaftes Steigen des Thermometers ein; diess betrug gewöhnlich $\frac{1}{4}°$, $\frac{1}{2}°$, $\frac{3}{4}°$, ja zuweilen 1°; wurde die Erschütterung schnell und stark wiederholt, so sahen wir das Thermometer selbst um 2,5°, ja 3° und noch darüber steigen. Auf dieser erhöhten Temperatur erhielt es sich jedoch nicht lange, nach drei bis fünf Minuten sank es fast auf die ursprüngliche Temperatur zurück; zuweilen blieb es 7—8 Minuten darauf stehen. Fast niemals konnten wir beobachten, dass es, nachdem es gefallen war, wieder auf die erste Temperatur zurücksank, gewöhnlich zeigte es $\frac{1}{5}°$ oder selbst $\frac{1}{3}°$ mehr als das daneben liegende Instrument. Wir brauchen nicht hinzuzufügen, dass wir jede äussere erwärmende Ursache, welche die Beobachtung stören konnte, mit der grössten Sorgfalt zu vermeiden suchten.

Die Empfindlichkeit des Schwefels in seiner ersten Form, und seine Neigung, die zweite, dichtere Form anzunehmen, ist so gross, dass wir oft gar nicht im Stande waren, das Thermometer, welches im Schwefel eingeschlossen war, bis auf die Zimmertemperatur herabzubringen. Wenn durch irgend eine unvorsichtige, zu frühe Erschütterung der Schwefel angefangen hatte, sich zu metamorphosiren, so blieb die Temperatur desselben immer höher als die, welche das zweite Thermometer anzeigte. Wir machten uns den Einwurf, die Temperaturerhöhung könnte vielleicht durch die Erschütterung des Schwefelstücks allein hervorgebracht worden sein und würde

*) Diese Vorrichtung mit der kleinen obern Kugel habe ich auch an meine Psychrometer-Thermometer anbringen lassen, wodurch es gestattet ist, dieselben bis auf 300° C. zu erhitzen, ohne dass sie springen. Die Anwendung dieser Instrumente wird dadurch sehr vermehrt. R. F. Md.

Digitized by Google

selbst unter gleichen Umständen bei dem gelben Schwefel eintreten. Dagegen sprach zwar schon der letzterwähnte Umstand, und ferner überzeugten wir uns sehr bald, dass, wenn der eingeschmolzene Schwefel völlig gelb geworden war und beide Thermometer ganz gleich standen, man das Glas, in welchem sich der Schwefel befand, stark schlagen und stossen durfte, selbst mit dem Messer den Schwefel zerkratzen, ohne dass eine geringe Temperaturerhöhung hätte wahrgenommen werden können.

Wir haben diesen Versuch wohl zehnmal wiederholt, und immer mit demselben Erfolge. Man kann die Beobachtung schon mit einem ganz gewöhnlichen Thermometer anstellen, wenn es lang genug ist, den Schmelzpunct des Schwefels ertragen zu können, und wenn seine Grade nur einigermaassen gross genug sind, um bequem auch Theile derselben erkennen zu lassen.

Gern hätten wir die absolute Wärmemenge bestimmt, welche sich bei diesem Uebergange entwickelt, indessen glaubten wir diesen Punct unerledigt lassen zu dürfen, da er vielleicht von anderen Personen, die sich vorzüglich mit dem Studium der thermischen Verhältnisse beschäftigen, nicht übersehen werden wird.

Wir haben bei dieser Gelegenheit nicht versäumt, den Schmelzpunct des Schwefels mit möglichster Genauigkeit zu beobachten. Die eigenthümliche Beschaffenheit des geschmolzenen Schwefels, welcher an den Wänden des Gefässes, in welchem er erhitzt wird, schon dickflüssig wird, während noch eine grosse Menge ungeschmolzen ist, erschwert diese Beobachtung einigermaassen. Leichter ist es natürlich, den Erstarrungspunct zu finden. Diesen sahen wir immer bei 111,5° C. liegen; den Schmelzpunct fanden wir meist ein wenig höher, zu 111,75° C. bis 112,0° C.; wir glauben indessen 111,5° C. als den richtigen Schmelzpunct annehmen zu dürfen. Wir beobachteten hierbei jedesmal, dass das Thermometer, während die ganze Masse erstarrte und zuweilen noch nach dem Erstarren, plötzlich über den Schmelzpunct des Schwefels hinaufstieg, eine Erscheinung, welche man bei dem Wasser, dem Rose'schen Metall und anderen Substanzen schon bemerkt hat. Mit Wasser lässt sich die Erscheinung sehr leicht beim Gefrieren des Wassers auf der Thermometerkugel selbst wahrnehmen. Herr Henrici

Digitized by Google

glaubt, das Steigen des Quecksilbers über 0° C. rühre davon her, dass sich das Wasser beim Erstarren ausdehne und dadurch die Thermometerkugel so zusammendrücke, dass das Quecksilber steigt. Es lässt sich indessen nicht einsehen, wie die dünne Eishülle im Stande sein sollte, ohne selbst zu zerreissen, die Glaskugel so stark zusammenzudrücken; überdiess könnte ein solches Zusammendrücken doch nur bei solchen Substanzen stattfinden, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, und nicht bei solchen, welche sich ausdehnen. Eine hohle Kugel, welche sich ausdehnt, wird bekanntlich auch ihrem innern Volumen nach grösser. Da die Erscheinung nun bei Körpern vorkommt, welche sich ausdehnen, und ebenfalls bei solchen, welche sich zusammenziehen, so kann natürlich nicht diese Eigenschaft die Ursache davon sein.

Die Wärmeentwickelung bei der Verwandlung der braunen Form in die gelbe musste nothwendig auch eine Verschiedenheit in der spec. Wärme beider Modificationen herbeiführen; es konnte nicht unsere Absicht sein, eine genaue und erschöpfende Untersuchung hierüber anzustellen, da wir erfuhren, dass Herr Regnault diese Erscheinung gleichfalls in den Kreis seiner glänzenden Untersuchungen über die spec. Wärme gezogen hat. Wir beabsichtigten nicht, die spec. Wärme beider Schwefelmodificationen festzustellen, wir wollten uns nur überzeugen, dass beiden verschiedene spec. Wärmen zukämen. Wir benutzten die Abkühlungsmethode, welche die bequemere ist, obwohl sie bei so schlechten Wärmeleitern, wie der Schwefel ist, nothwendiger Weise fehlerhafte Resultate geben muss. Unser Apparat bestand aus mehreren concentrischen Cylindern von Pappe, welche einen kupfernen Cylinder, der mit Deckel und Boden, gleichfalls von Kupfer, versehen war, umgaben. In diesem kupfernen Cylinder befand sich ein zweiter, etwas kleinerer, aber ähnlicher kupferner Cylinder. Die Deckel von beiden waren mit zwei Oeffnungen versehen. Durch die eine des innern Cylinders wurde luftdicht ein Thermometer eingesetzt, durch die andere ein Reagensglas voll geschmolzenen Schwefels, in welchem ein zweites, jenem genau correspondirendes Thermometer eingeschmolzen war. Der Zwischenraum zwischen beiden kupfernen Cylindern war bei dem einen Versuche leer gelassen worden, bei den übrigen indessen mit schmelzen-

Digitized by Google

dem Eise angefüllt worden; das freie Thermometer zeigte in diesem Versuche 0° C. Zuerst wurde das Reagensglas mit dem erstarrten, noch 60° C. warmem Schwefel in den Cylinder gebracht und nun genau die Zeit beobachtet, welche verfloss, während der Schwefel von 40° C. bis auf 20° C. sich abkühlte; sodann liessen wir den Schwefel erkalten, so dass er aus der braunen leichten Modification nun in die gelbe und schwere überging. Diese wurde im Luftbade bis auf 60° C. erhitzt und wiederum die Zeit beobachtet, welche verfloss, bis die Temperatur von 40° C. bis auf 20° C. gesunken war. Die Resultate, welche wir erhielten, sind offenbar ungenau, und wir legen auf sie kein besonderes Gewicht. Wir fanden das Verhältniss der spec. Wärme des braunen Schwefels zu der des gelben wie 1,021 zu 1.

4. *Krystallographische Verhältnisse.*

Nachdem wir uns durch unsere Versuche überzeugt hatten, dass jeder der dimorphen Varietäten des Schwefels ein eigenthümliches spec. Gew. zukommt und dass folglich dieselbe Gewichtsmenge Schwefel, je nachdem sie sich im Zustande der einen oder der andern dimorphen Varietät befindet, ein verschiedenes Volumen einnimmt, so schien es uns nicht uninteressant, zu erforschen, *in welcher Art* diese Volumenveränderung geschah, wenn die durchsichtigen Krystalle des geschmolzenen Schwefels durch allmähliges Undurchsichtigwerden und Volumenverminderung in die andere dimorphe Varietät übergingen. Wir vermutheten, dass hierbei möglicher Weise eine Veränderung in den Winkeln dieser Krystalle eintreten könnte, und nahmen daher eine Reihe von Winkelmessungen sowohl mit durchsichtigen als auch undurchsichtig gewordenen Krystallen vor. Die Resultate, welche sich dabei ergaben, bestätigten nicht unsere gehegte Vermuthung. Es liess sich nämlich bei den un-

Digitized by Google

durchsichtig gewordenen Krystallen durchaus keine Verschiedenheit der Winkel entdecken. Sie waren dieselben wie zuvor, als sich die Krystalle noch im Zustande der Durchsichtigkeit befanden. Die Zahlen, welche wir fanden, waren übrigens so wenig abweichend von denen, welche Mitscherlich a. a. O. angiebt, dass wir es für ganz überflüssig erachten, sie hier anzuführen. Hierbei ist jedoch in Erwägung zu ziehen, dass es ungemein schwierig ist, mit diesen Krystallen ganz genaue Winkelmessungen auszuführen. Ausserdem, dass es nur wenig Krystalle giebt, welche auf ihren Flächen keine Streifung zeigen, so sind selbst die glattflächigen Krystalle keineswegs vollkommen spiegelnd, indem die Oberfläche derselben fast immer etwas gebogen und wellig ist. Besonders schwierig aber wird die genaue Winkelbestimmung bei den undurchsichtig gewordenen Krystallen; sie sind fest, als wenn diese mit einem Lack überzogen wären, so dass man mit Mühe nur eine gute Spiegelung an einzelnen Flächen erhalten kann. Wir wollen es daher unentschieden lassen, ob kleine (wenige Minuten betragende) Winkelveränderungen stattfinden oder nicht. So viel steht aber jedenfalls fest, dass eine Veränderung der Art, wenn sie stattfindet, nur äusserst unbedeutend sein kann. Man ersieht diess mit hinreichender Schärfe schon daraus, dass, wenn man ein Spiegelbild auf der Fläche eines Krystalles betrachtet, welcher zur Hälfte oder stellenweise undurchsichtig geworden ist, man auch nicht die geringste Einspringung oder Knickung von geraden Linien wahrnimmt, welche theilweise von dem durchsichtigen, theilweise von dem undurchsichtigen Schwefel reflectirt werden.

Es ist also höchst unwahrscheinlich, dass die in Rede stehende Volumenveränderung auch eine Veränderung in den Winkeln der Krystalle zur Folge habe. Auch ein *gleichmässiges* Zusammenziehen des Krystalles von allen Seiten lässt sich nicht annehmen, da sonst bei einem zur Hälfte undurchsichtig gewordenen Krystalle sich diess zeigen müsste. *Die Art, wie der Schwefel sein Volumen beim Uebergange aus der einen dimorphen Varietät in die andere ändert, besteht also hauptsächlich nur darin, dass er innerlich zerklüftet und eine grosse Zahl von sehr feinen Sprüngen bekommt, indem sich wahrscheinlich zahllose kleine Krystallindividuen der andern (1- und 1axigen) Varietät bilden.* Eine ähnliche Er-

Digitized by Google

scheinung ist von Wöhler bei dem essigsauren Kupferoxyd wahrgenommen worden, und wir werden in einer spätern Abhandlung Gelegenheit haben, auf mehrere Thatsachen der Art aufmerksam zu machen.

Herr Kupffer hat bekanntlich zu zeigen gesucht, dass die beiden Krystallformen des Schwefels sich auf *eine* zurückführen liessen*), indessen wird diese Ansicht, schon von krystallographischer Seite widerlegt, noch mehr durch das verschiedene spec. Gew. beider Varietäten zurückgewiesen. Daher stimmt natürlich auch die Zahl, welche er für das spec. Gew. beider Varietäten berechnet, wenigstens für die eine gar nicht, während sie von dem der andern nicht sehr viel abweicht. Er giebt nämlich die Zahl 2,03 an**).

Schluss.

Aus den angeführten Versuchen folgt also:

1) Beiden Krystallformen des Schwefels kommen verschiedene spec. Gew. zu; das der leichtern 2- und 1gliedrigen Form ist wahrscheinlich ziemlich genau 1,982, das der 1- und 1axigen 2,0454; das des natürlichen ist meist noch etwas höher, 2,066.

2) Die spec. Wärme beider Varietäten verhält sich ungefähr wie 1 : 1,021.

3) Der weiche Schwefel besitzt ein spec. Gew. von 1,957.

4) Bei dem Uebergange der einen Form in die andere wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt.

5) Die Condensation beträgt, durch Versuche gefunden, im Mittel 1,35%, was den Wägungsversuchen sehr nahe kommt.

6) Bei dem Uebergange aus der einen Form in die andere bildet die metamorphosirte jetzt wahrscheinlich kein homogenes Ganzes, sondern einen Afterkrystall, welcher von unzähligen kleinen Krystallindividuen angefüllt wird.

---

*) Poggend. Ann. Bd. II. S. 423.

**) Preisschrift über genaue Messung der Winkel an Krystallen. 1825. S. 126.

Digitized by Google

XIX.

Vergleichende Untersuchung des auf den Antillen und des in Frankreich gewachsenen Zuckerrohres, nebst Betrachtungen über die Zuckerfabrication.

Von

OSMIN HERVY *).

Zweite Abhandlung.

(Journ. de Pharm. Jan. 1841. p. 1.)

Da der Zuckergehalt des Rohres *(arundo saccharifera)* jetzt sehr bekannt ist, so muss eine bessere Fabrication in den Colonien durch Vermehrung des Ertrages an Zucker eine grosse Bewegung im Handel herbeiführen. Um, so sehr es in meinen Kräften steht, die Verwirklichung dieser mit Recht von den Colonisten gehegten Hoffnung zu beschleunigen, füge ich noch einige Worte zu einer im vorigen September herausgegebenen Abhandlung bei. Das zu meinen neuen Versuchen angewandte Zuckerrohr war nicht auf dem brennenden und feuchten Boden der Antillen, sondern in Frankreich gewachsen, das eine in Treibhäusern, das andere auf freier Erde.

Die dem Zucker fremdartigen Salze und organischen Substanzen existiren in dem französischen Rohre in weit beträchtlicheren Mengen als in dem Rohre der Colonien. Diess ist aber eine nicht sehr wichtige Thatsache und verdient blos erwähnt zu werden, eben so wie sein Zuckergehalt. Es kümmert den creolischen Pflanzer in der That wenig, ob ein im Treibhause gewachsenes Rohr mehr oder weniger reich an Zukker ist. Es kümmert ihn besonders, zu wissen: 1) ob die Melasse in dem Rohre während der Vegetation nicht präexistirt; ob die als Bestandtheil des aus den Colonien stammenden trocknen Rohres erhaltene von der Veränderung herrührte, welche

---

*) Nachstehende Abhandlung war die letzte Arbeit des hoffnungsvollen Verfassers, welcher bekanntlich der Wissenschaft in der ersten Blüthe seiner Jahre durch die Explosion eines Apparates zur Flüssigmachung der Kohlensäure auf die schmerzlichste Weise entrissen worden ist. D. Red.

Digitized by Google

es durch das Trocknen oder die Ueberfahrt erlitt; 2) ob sich durch die Reaction gewisser Körper auf den krystallisirbaren Zucker Melasse bilden kann.

Das Zuckerrohr, welches der Gegenstand unserer Untersuchungen war, wurde entweder in den Treibhäusern von Neuilly oder auf freier Erde in dem botanischen Garten von Bordeaux gebaut. Gachet, Prof. der Botanik, war so gütig, es mir bei meiner letzten Reise in diese Stadt zuzustellen.

Das auf freier Erde gewachsene Rohr hatte einen kleinen Durchmesser, besass aber eine goldgelbe Farbe und hatte bis zur Rispe seine Blätter verloren, was seine vollkommene Reife beweist. Es hatte einen süssen aromatischen, sehr angenehmen Geschmack.

Das im Treibhause gewachsene Rohr hatte einen weit grössern Durchmesser. Seine Knoten standen in sehr verschiedenen Entfernungen von einander, seine Farbe war grün oder blassgelb. Die einen hatten ihre Blätter verloren, die anderen besassen sie noch. Ich bemerke noch, dass das Alter dieses Rohres von einigen Monaten bis zu 3 Jahren war. Jedes Jahr des Wachsthums war durch einen Knoten an dem Puncte bezeichnet, wo die Vegetation das folgende Jahr angefangen hatte. Sein süsser aromatischer, sehr angenehmer Geschmack wurde von Creolen für eben so zuckerartig und wenig verschieden von dem des auf den Antillen gewachsenen Rohres erkannt. Der Saft unsers Rohres hatte verschiedene Grade von Dichtigkeit, von 103 bis 108 (5 bis 12° B.), je nachdem er von den unteren oder oberen Theilen war.

Der Zucker existirt in krystallisirbarem Zustande in den oberen Knoten des Rohres, d. h. im Anfange der Vegetation, eben so wie in den unteren Knoten, welche mehrere Jahre alt sind. Meiner Meinung nach ist es ganz offenbar, dass der krystallisirbare Zucker kein secundäres Product, sondern ein ursprüngliches Product der Ausarbeitung ist, welches als krystallisirbarer Zucker im Augenblicke der Bildung von den denselben enthaltenden Gefässen abgeschieden wird. Es scheint selbst gewiss, wie ich beweisen will, dass er darin als krystallisirbarer

Digitized by Google

Zucker bis zur Zeit des Blühens und Befruchtens des Rohres bleibt *).

Die so eben ausgesprochenen Ansichten über die Abwesenheit des flüssigen Zuckers in dem Zuckerrohre sind auf folgende Versuche gegründet.

In sehr dünne Scheiben geschnittenes Zuckerrohr wurde, das eine im luftleeren Raume, das andere in einer trocknen Luft bei 60° C. getrocknet. In 15 Minuten war das Trocknen völlig beendigt, ohne dass der Zucker verändert war. Die getrockneten Scheiben wurden hierauf gepulvert. (Das Rohr ist übrigens nicht sehr hygrometrisch.) Rohrpulver, welches von dem untern Theile des Rohres bereitet war, wurde mit kaltem Al-

---

*) Diese Thatsachen scheinen mir eine sehr bestimmte Grenzlinie zwischen der Bildung des (krystallisirbaren) Zuckers in den Pflanzen und der Bildung des (nicht krystallisirbaren) Traubenzuckers zu ziehen. In der That, wir finden niemals Zucker in den Früchten bei ihrem Entstehen und wir sehen ihn beim Acte der Reife entstehen. Es ist daher ein sehr bestimmter Unterschied zwischen der natürlichen Bildung des Rohrzuckers und der des Traubenzuckers. Die Theile der Pflanzen, welche den erstern enthalten, haben bei ihrem Entstehen, wie das Zuckerrohr und die Runkelrübe, einen völlig süssen Zuckergeschmack. Die Theile der Pflanzen, welche den zweiten enthalten, haben bei ihrem Entstehen einen herben bittren Geschmack, durchaus aber keinen Zuckergeschmack.

Die mikroskopische Untersuchung des Zuckerrohres hat gezeigt, dass dasselbe in keinem Zeitpuncte seines Wachsthums eine Veränderung in seiner Organisation erleidet. Das entstehende sowohl als das alte Rohr zeigt dieselben Röhren, dieselben Bündel von Holzfasern. Man kann selbst sagen, dass die anatomische Organisation des Rohres so schön und so einfach ist, als man sich nur denken kann. Frémy hat dagegen beobachtet, dass die Anordnung der Zellen sich von Tag zu Tage in den sauren Früchten ändert, je nachdem sie sich dem Zeitpuncte ihrer Reife nähern, dass ihre dicken Wände, welche anfangs ganz undurchsichtig sind, endlich sehr aufgebläht und durchsichtig werden und zerbersten, um die darin enthaltene saure Flüssigkeit zu ergiessen.

Ich glaube daher sagen zu können, dass der Rohrzucker stets ein ursprüngliches Product der Ausarbeitung, der Traubenzucker aber stets ein secundäres Product ist. Aus diesen Thatsachen lässt sich vielleicht erklären, warum der Traubenzucker durch Kunst ausserordentlich leicht entsteht, während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, auf irgend eine Weise Rohrzucker zu bereiten.

Digitized by Google

kohol von 95° behandelt, welcher $^3/_{100}$ einer zerfliessenden Substanz auflöste. Durch Aether wurden aus dieser Substanz $^8/_{1000}$ Wachs abgeschieden. Der Rückstand war eine zerfliessende Substanz, welche in Wasser löslich, weder zuckersüss noch salzig ist und beim Einäschern keine Asche zurückliess. Nach der dreimaligen Behandlung mit kaltem Alkohol wurden Behandlungen mit siedendem Alkohol vorgenommen. Der Alkohol setzte nach seiner Reaction auf das Rohrpulver beim langsamen Erkalten vollkommen weisse und durchsichtige Zuckerkrystalle ab. Die Flüssigkeit gab nachher beim Abdampfen keine Spur von nicht krystallisirbarem Zucker.

Derselbe Versuch wurde mit Pulver von dem obersten Theile des Rohres angestellt. Bei der Behandlung mit kaltem Alkohol gab es keinen flüssigen Zucker, sondern eine Auflösung einer Menge von zerfliessender Substanz, welche fast dieselbe war wie die durch Behandlung des untern Theils erhaltene. Durch siedenden Alkohol wurde nichts Anderes als krystallisirbarer Zucker erhalten.

Dieser Versuch, welchen ich als überaus wichtig betrachte, weil er gestattet, aus dem Rohre den Zucker völlig auszuziehen und ihn nachher in weissen Krystallen zu erhalten, wurde auf mehr als 10 Exemplare angewandt, welche von allen Theilen des Zuckerrohres entnommen worden waren. Wenn die erwähnten Versuche mit getrocknetem Zuckerrohr niemals Spuren von flüssigem Zucker (Melasse) gaben, so war diess nicht bei der Behandlung des frischen Zuckerrohres oder seines Saftes der Fall.

In 100 Gr. Rohrsaft von einer Dichtigkeit von 108 (12°B.), welcher durch Auspressen erzeugt worden war, wurden 50 Gr. Alkohol von 95° gegossen, wodurch ein flockiger Niederschlag entstand, welcher durch ein sehr feines Gewebe abgeschieden wurde. Die zuckersüsse weingeistige Flüssigkeit wurde unter eine grosse Glocke gebracht, unter der sich gebrannter Kalk befand. Nach 15 Tagen war alles Wasser und ein grosser Theil des Alkohols verschwunden. Der Zucker hatte sich an den Wänden der Schale in weisslichen harten und brüchigen Warzen abgesetzt. Er wog 16,8 Gr. Der zurückbleibende Alkohol liess nach dem Decantiren und Abdampfen 2,2 einer zukkerhaltigen salzigen zerfliessenden Substanz zurück. Aether

Digitized by Google

schied eine sehr geringe Menge Wachs daraus ab. Der in Wasser sehr lösliche Ueberrest krystallisirte durchaus nicht in Wasser und trat an die Auflösungsmittel den darin zurückgehaltenen Zucker nicht ab.

Die directe Behandlung des frischen Rohres mit Alkohol und die Abdampfung des rohen Rohrsaftes gab dasselbe Resultat. Niemals war die Krystallisation vollständig, immer blieb ein Rückstand von zuckerhaltiger salziger *) Substanz zurück, dessen Gewicht der Menge der in dem von mir analysirten Rohre enthaltenen Salze entsprach.

Ich glaube daher behaupten zu können: 1) dass in dem Zuckerrohre kein nicht krystallisirbarer Zucker präexistirt; 2) dass die Salze auf den krystallisirbaren Zucker reagiren, so dass sie Melasse erzeugen, dass ihre Reaction während der Vegetation nicht stattfindet, wohl aber in Folge der Manipulationen. Es kann nicht anders sein, weil bei der Lebensfunction des Wachsens die verschiedenen Materialien in völliger Unabhängigkeit von einander ausgearbeitet worden sind.

Es fragt sich aber, was man von dieser nicht zuckerhaltigen zerfliessenden Substanz halten soll, welche der Alkohol von 95° dem getrockneten Rohre entzieht.

Ich bin geneigt zu glauben, dass sie bei der Arbeit im Grossen eine wichtige Rolle bei der Erzeugung der Melasse spielen kann, d. h. dass, wenn sie sich nicht mit dem Zucker verbindet, sie von Natur dazu dient, die Klebrigkeit des Sirups zu vermehren und die Krystalle bei den letzten Krystallisationen der Mutterlaugen klebrig zu machen.

Diese Substanz ist farblos, wenn sie durch Abdampfen im luftleeren Raume oder bei einer niedrigen Temperatur erhalten wird. Sie färbt sich in der Hitze; ihre Auflösung zeigt folgende zwei unterscheidenden Charaktere, sich durch Gerbstoff fällen zu lassen und von reiner thierischer Kohle absorbirt zu werden, so dass kaltes Wasser letzterer dieselbe nicht entzieht. Wir werden später sehen, dass der rohe Zuckerrohrsaft selten die Weingährung erleidet, dass er mit der grössten Leichtigkeit in schleimige Gährung übergeht, während die Weingährung sich

*) Ich habe bereits angezeigt, dass das zu meinen Versuchen angewandte Rohr eine beträchtlichere Menge von Salzen enthielt, als das von mir analysirte Rohr der Colonien.

Digitized by Google

immer in dem durch Knochenkohle filtrirten Rohrsafte entwikkeln kann, welcher niemals die schleimige Gährung erleidet. Ich habe diese Substanz in geringer Menge in dem Rohre, welches ich besass, gefunden. Es fragt sich aber, ob sie nicht in grösserer Menge in dem Rohre vorkommt, welches man taubes *(folles)*, d. h. solches nennt, welches nicht geeignet ist, krystallisirbaren Zucker zu geben. Von dieser Art ist das auf neuem Boden gewachsene Rohr, welches sehr hoch aufwächst. Uebrigens haben wir nicht nöthig, zu Hypothesen unsere Zuflucht zu nehmen, um zu begreifen, warum der Saft dieses Rohres fast nicht krystallisirbar ist.

Dieses Rohr ist auf neuem Boden gewachsen, auf dem die Bäume, welche ihn früher bedeckten, verbrannt worden sind. Ein Theil der so zahlreichen löslichen Salze wurde aus diesem Boden von dem Rohre aufgenommen, findet sich in dem Safte wieder und äussert später seinen verderblichen Einfluss, seine chemische Wirkung auf den krystallisirbaren Zucker *).

Der Zuckersaft enthält immer eine mehr oder weniger grosse Menge von Salzen. Bekanntlich verbindet sich das Kochsalz mit dem Rohrzucker und erzeugt eine zerfliessende Verbindung, welche 6 Th. Zucker auf 1 Th. Kochsalz enthält und die in der Mutterlauge als nicht krystallisirbarer Sirup zurückbleibt. Aber das Chlornatrium ist nicht das einzige Salz, welches sich mit dem Zucker verbinden und seinen verderblichen Einfluss auf die Krystallisation äussern kann. Ich habe bemerkt, dass eine grosse Anzahl von Salzen die Krystallisation eines gekochten Sirups oft hindert. Die Haloïdsalze stehen oben an. Das kohlensaure Kali und das kohlensaure Natron reagiren selbst bei der Temperatur des Kochens auf den Zucker, machen den Sirup sehr gefärbt und fast nicht krystallisirbar.

Die Mutterlauge von dem Safte des Zuckerrohres und der Zuckerrunkelrüben kann daher Melasse geben, ohne dass die Pflanzen während der Vegetation sie enthalten.

Ich bemerke jetzt, dass eine Flüssigkeit niemals krystallisirt, ohne eine Mutterlauge zurückzulassen, welche eine Auflösung auf ihrem Sättigungspuncte darstellt, und will zu erklä-

*) Eben so wie das Zuckerrohr geben auch die auf sehr gedüngtem und an zerfliessenden Salzen reichem Boden gewachsenen Zukkerrunkelrüben Sirup, welcher äusserst schwierig krystallisirt und viel Melasse liefert.

Digitized by Google

ren suchen, warum Avequin so viel Melasse, d. h. Mutterlauge des krystallisirten Zuckers, erhalten hat, während es Plagne gelang, als er die Mutterlauge 4mal und 5mal krystallisiren liess, eine fast vollständige Krystallisation zu erhalten, was bei dem Fabricationsverfahren der Colonien auch der Fall ist.

Eine praktische Thatsache dient meiner Behauptung als Stütze. Zur Bereitung des Königszuckers wendet man sehr schön terrirten Zucker an. Der Sirup, den man zum Kochen in den luftleeren Raum bringt, ist völlig farblos und kann als eine Auflösung von fast reinem Zucker betrachtet werden. Man erhält jedoch bei der ersten Krystallisation nur 50 p. C. krystallisirten Zucker, und man kann nicht mehr davon erhalten, ohne einen Theil Zucker braun zu kochen. Diess hängt, wie Dubrunfaut bemerkt hat, davon ab, dass ein Theil Wasser beim Sieden nicht mehr als 5 Th. Zucker auflösen kann, dass es blos 3 davon beim Erkalten zurücklässt, während 1 Th. kaltes Wasser 2 Th. Zucker auflöst. Diese Auflösung macht die Mutterlauge (den abtropfenden Sirup) aus.

Beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Zuckerauflösung bleibt daher eine Mutterlauge zurück, welche man zuweilen Melasse nennt und welche wirklich aus 2 Th. Zucker und 1 Th. Wasser besteht. Uebrigens aber weiss man recht wohl, dass die Melasse durchaus kein flüssiger oder nicht krystallisirbarer Zucker ist. Ich habe diese Thatsache nur angeführt, um zu erklären, warum die Creolen, welche ihren abtropfenden Sirup nicht oder wenigstens sehr selten wieder kochen, so viel Melasse erhalten. Allerdings erhalten diejenigen unter ihnen, welche ihn wieder kochen, im Allgemeinen nur schlechte Producte. Die schlechtere Beschaffenheit dieses Sirupzuckers hängt einzig und allein davon ab, dass, statt jeden Tag wieder zu kochen, wie in den Zuckerraffinerien und Zuckerfabriken in Frankreich, die Colonisten so lange warten, ehe sie ihn wieder kochen, dass alsdann der krystallisirbare Zucker, den dieser Sirup noch in so grosser Menge enthält, durch eine langsame Gährung und durch die Reaction der Salzsubstanzen zum Theil verändert wird. Eine bessere Behandlung dieses an krystallisirbarem Zucker so reichen Productes würde ohne Widerrede den Creolen grosse Vortheile gewähren. Wirklich gilt an den Fabricationsorten der rohe Zucker 50—60 Centimen das Kilogr., während die Me-

Digitized by Google

lasse, wie reich sie auch an krystallisirbarem Zucker ist, niemals höher als 10 Centimen das Litre (7—8 Cent. das Kilogr.) verkauft wird. Auf einer grossen Anzahl von Plantagen dient die Melasse blos zur Nahrung des Viehes. Auf anderen wendet man sie zur Bereitung des Rums an. In Frankreich gebraucht man auch die Melasse zur Nahrung der Thiere und zur Gewinnung von Weingeist; diess ist aber Melasse von 44 bis 45° B., während die Melasse der Colonien gewöhnlich von 37—38° B. ist. Dieser Unterschied in der Dichtigkeit des Sirups kann die Menge der nicht krystallisirbaren Substanz in einem abtropfenden Sirup von 6—50 p. C. verändern. Die Colonisten können daher aus ihrer Melasse 35 — 40 p. C. Zucker erhalten.

Sollten auch vollkommnere Kochgeräthschaften schönern Zucker, so wie einen abtropfenden Sirup liefern, der reicher an krystallisirbarem Zucker ist, so wird die bei der ersten Behandlung erhaltene Menge von rohem Zucker dadurch nicht vermehrt. Auch wiederhole ich nochmals, dass man immer auf das Wiederkochen des Sirups zurückkommen muss, um ihm die möglichst grösste Menge krystallisirbaren Zuckers zu entziehen.

Diese Betrachtungen über den Gehalt eines so herrlichen und so schlecht benutzten Productes an krystallisirbarem Zucker waren es wohl werth, aufgezeichnet zu werden, zu einer Zeit, wo die Colonisten alle ihre Kräfte anstrengen, um Fortschritte zu machen, wo sie jeden Tag grosse Verbesserungen in ihrem Fabricationsverfahren anbringen und wo sie einsehen, dass sie allzulange die Fruchtbarkeit ihres Bodens und die Vortrefflichkeit ihrer Producte verkannt haben. Die neuen Ideen verbreiten sich jeden Tag auf den französischen Inseln. Die Creolen setzen in ihre alten Verfahrungsarten kein Vertrauen mehr. Eifrige und von der Liebe zum allgemeinen Besten beseelte Colonisten, wie v. Jabrun und v. Longchamps, nehmen rationellere Systeme an und befördern sie. Nur erst vor einigen Tagen gingen von Havre neue Kochgeräthschaften ab, unter anderen die, welche Hr. v. Jabrun verfertigen liess, welcher nach sechsjähriger Abwesenheit auf seine Plantagen zurückkehrt. Auf demselben Schiffe fährt auch Hr. Hotessier, Verf. einer vortrefflichen Brochüre über die bei der Verarbeitung des Zuckerrohres anzubringenden Verbesserungen, mit. Hr. Hotessier hat in sei-

Digitized by Google

ner Brochüre die Beschreibung der neuen Kochgeräthschaften gegeben, welche denen des Hrn. v. Jabrun fast ähnlich sind. Letztere Apparate bieten die einer guten Fabrication günstigsten Umstände dar.

Seit einigen Jahren werden daher zahlreiche Plantagen mit vollkommneren Apparaten verschen. Der Impuls ist gegeben und die Creolen werden nicht mehr lange 30 p.C. in ihrem ausgepressten trocknen Rohre lassen. Gewiss werden sie bald nicht mehr 40 oder, wie auf der Insel Bourbon, selbst 60 p.C. Melasse machen. Die Hauptstadt wie die Colonien werden bald 40—50 p.C. krystallisirten Zucker mehr erhalten.

Das jetzt in grossem Maassstabe zu Guadeloupe angewandte Verfahren des Trocknens des Rohres bietet die grössten Hoffnungen dar. Meine Behandlung des getrockneten Rohres hat bewiesen, dass der krystallisirbare Zucker durch Trocknen durchaus nicht verändert wird, dass das Ausziehen des Zuckers aus dem Rohre dadurch nur leichter und einfacher wird. Wenn das System des Trocknens einen offenbaren Vorzug bei dem Ausziehen des Rohres darbieten sollte, werden die Colonisten, statt die Zuckerfabrication aufzugeben, statt diesen Vortheil der Hauptstadt abzutreten, auf ihren Plantagen ihr getrocknetes Rohr bearbeiten und ihre vollkommneren Kochgeräthschaften zum Abdampfen des von trocknem Rohre herrührenden Sirups anwenden. Diess würde unsere grossen Fabricanten nicht hindern, getrocknetes Rohr einzuführen und in den Zuckerraffinerien Frankreichs einen bedeutenden Ertrag an Zucker zu erhalten.

Das allgemeine Beste und das Interesse unserer Colonien fordern gleichfalls eine Vermehrung in der Production des Zukkers, dieses so unentbehrlichen Productes, welches wegen seines hohen Preises die Arbeiterclasse sich nicht verschaffen kann. Seine Consumtion, welche, statt im Verhältnisse zu der Leichtigkeit seiner Gewinnung zuzunehmen, vielmehr abzunehmen scheint, hindert die Erniedrigung seines Preises und bewirkt dadurch, dass dieses gesunde Nahrungsmittel zu einem Preise verkauft wird, den 12 Millionen Franzosen nicht erschwingen können. Es wird ein glücklicher Tag für unsere Colonien sein, wenn die Colonisten, indem sie durch ihre Industrie ihre Producte verdoppeln, die Ladung ihrer nach der Hauptstadt abse-

Digitized by Google

gelnden Schiffe verdoppeln und so unserer Handelsmarine ein grösseres Leben geben werden.

Man kann die Beschaffenheit dieser wichtigen Frage und die unermessliche Rolle, welche sie in unserer Industrie spielen kann, nicht besser angeben als durch die Worte Hrn. Millot's über die Zuckerfrage.

Von dem Safte des Rohres.

Der Saft des Rohres, welches wir zu untersuchen hatten, war farblos oder weiss, mit einem sehr geringen Stiche in's Gelbliche, besass einen milden und balsamischen Geruch, einen angenehmen, aber etwas faden Geschmack und verhielt sich immer gegen Reagentien sauer.

Der Saft unseres Rohres klärt sich schon durch die Wirkung der Wärme.

Alkohol bildet darin einen sehr geringen flockigen Niederschlag.

Durch Säuren wird er sowohl in der Kälte als in der Wärme geklärt, wobei sich ein geringer Niederschlag bildet.

Kalk und kohlensaure Alkalien klären ihn ebenfalls gut. Besonders aber merkwürdig ist, dass eine verdünnte oder concentrirte Auflösung von reinem Aetzkali den Saft des Rohres klärt und ihn um so besser klärt, je höher die Temperatur ist. Diese Thatsache beweist, dass die gerinnende und die Klärung des Rohrsaftes bewirkende Substanz weder Eiweissstoff noch Pektin ist.

Der Gerbstoff, welcher nur einen geringen Niederschlag in dem frischen Safte bildet, erzeugt in dem schon vor einigen Tagen erhaltenen und besonders in dem Safte, welcher dick zu werden anfängt, einen reichlichen Niederschlag. Alkohol reagirt wie Gerbstoff.

Thierische Kohle entfärbt den Rohrsaft und giebt ihm eine vollkommene Durchsichtigkeit, ohne ihm seinen Geschmack zu benehmen. Der auf diese Weise durch Beinschwarz entfärbte und geklärte Rohrsaft giebt mit Gerbstoff keinen Niederschlag mehr. Er hält sich sehr lange (über 15 Tage) bei einer Temperatur von $+10°$, ohne eine Veränderung zu erleiden. Bei einer höhern Temperatur, 18—20°, erleidet er nach Verlauf von 5 oder 6 Tagen die weingeistige Gährung, er wird aber niemals dick.

Digitized by Google

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in dem Safte des französischen Rohres einen reichlichen Niederschlag und die obenstehende Flüssigkeit klärt sich sogleich. Alles lässt mich glauben, dass der rohe Zuckersaft der Colonien sich anders gegen das essigsaure Bleioxyd verhält. Meine Meinung gründet sich auf Folgendes: Alle von mir untersuchten Exemplare trocknen Rohres von den Colonien gaben wässrige Flüssigkeiten, welche immer durch das basisch-essigsaure Bleioxyd unvollständig gefällt wurden. Die obenstehende Flüssigkeit blieb immer trübe und klärte sich selbst durch Filtriren nur mit der grössten Schwierigkeit. Das französische Rohr gab nach dem Trocknen und Filtriren ebenfalls Flüssigkeiten, welche unter dem Einflusse desselben Reagens eine vollkommene Durchsichtigkeit erhielten.

Der Saft des französischen Rohres erleidet, sich selbst überlassen, sehr schwierig die weingeistige Gährung. Dagegen wird er bald dick und gleicht alsdann dem Tragantschleime. Je nachdem die Masse sich verdickt, nimmt der Zucker ab und verschwindet endlich ganz. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Masse mit Alkohol von 85° behandelt, welcher die neue Substanz sehr zusammenzieht und den Zucker aufgelöst hält, welcher noch vorhanden ist, so wie Milchsäure, welche sich während dieser Zersetzung bildet. Ich habe bemerkt, dass die Schwefelsäure diese Zersetzung hindert, während selbst die starken Alkalien sie zu befördern scheinen. Die Substanz, welche der Alkohol zusammenzieht, ist nach dem Waschen in diesem Lösungsmittel weiss, weich, elastisch, in Wasser löslich, so wie auch in Essigsäure. Sie gleicht sehr dem durch Alkohol aus einer wässrigen Lösung gefällten Gummi. Sie wird sehr reichlich durch Gerbstoff, Alkohol und Aether gefällt. Durch Schwefelsäure wird sie verkohlt, durch Salpetersäure in Oxalsäure umgewandelt.

Unter dem Einflusse einer Temperatur von 25—30° und der Bierhefe entwickelt sich jedoch die weingeistige Gährung in dem Rohrsafte. Ich bin aber gehalten, darzuthun, dass der durch Beinschwarz filtrirte Rohrsaft niemals die schleimige Gährung erleidet und dass er sehr lange unverändert bleibt, während der rohe Rohrsaft sich verändert und mit der grössten Leichtigkeit in die schleimige Gährung übergeht. Es fragt sich

Digitized by Google

nun, woher es kommt, dass die Masse des Rohres so äusserst leicht Weingeist (Rum) giebt. Diess hängt offenbar davon ab, dass die Wärme wie die Kohle auf das Ferment der schleimigen Gährung reagirt (die Kohle äussert ihre Wirkung durch Absorption desselben, die Wärme durch Modification desselben und Paralysirung seiner Einwirkung). Ich will meine Meinung auf folgenden Versuch basiren. Ich theilte 100 Gr. Rohrsaft von 6° B. in 2 gleiche Theile, dampfte beide bis zum dritten Theile ihres Gewichtes ab, den einen durch Sieden an freier Luft, den zweiten bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glasglocke, indem ich das Wasser durch Aetzkalk absorbiren liess. Alsdann wurden sie durch destillirtes Wasser auf ihre frühere Dichtigkeit zurückgebracht. Nach Verlauf von fünf Tagen zeigte sich bei einer Temperatur von 15° die Gährung schon in der zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche der Wirkung der Wärme nicht ausgesetzt worden war, während die andere nach 15 Tagen noch kein Gährungsphänomen gezeigt hatte.

XX.

Ueber die Bildung des Kesselsteines in den Zuckerkesseln.

Von

AVEQUIN.

(Journ. de Pharm. Jan. 1841. p. 15.)

Es sind mit der Fabrication des rohen Zuckers mehrere Uebelstände verbunden. Einer der wichtigsten und verdriesslichsten ist die Bildung des Kesselsteines im Innern der Kessel, worin die Abdampfung des Rohrsaftes vorgenommen wird. Ich werde versuchen, einige Erklärungen über die Bildung und Natur desselben zu geben.

Bei der Arbeit einer Zuckersiederei bildet sich, wenn man sich einige Tage einer Kochgeräthschaft bedient, im Innern der Kessel eine Kruste, welche sich fest an ihren Wänden anhängt und die immer mehr an Dicke zunimmt, je nachdem man sich dieser Geräthschaft lange bedient, ohne sie zu reinigen. Diese Kruste erhält zuweilen eine Dicke von 3 oder 4 Linien und hindert oder verzögert das Sieden des Rohrsaftes oder Sirups be-

Digitized by Google

trächtlich, weil dieser Ueberzug ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. Bei den Zuckersiedern heisst dieser Ueberzug Kesselstein (Cal). Man bemerkt, dass ein Kessel Kesselstein enthält, wenn man ein vom Boden des Kessels herkommendes Zischen hört, welches man besonders beim Ausgiessen bemerkt. Dieses Geräusch rührt daher, dass sich durch die Einwirkung der Wärme Risse in dem Kesselsteine bilden, worauf die in die Spalten eindringende Flüssigkeit mit der heissern Oberfläche des Metalles in Berührung kommt. Es bilden sich alsdann weisse Dämpfe, welche durch Zersetzung von ein wenig Zucker verursacht werden. Diese weissen Dämpfe sind zuverlässige Anzeigen von der Anwesenheit des Kesselsteines.

Die Bildung des Kesselsteines in den Zuckerkesseln rührt von der Anwesenheit des von Natur in sehr grosser Menge in dem Rohrsafte existirenden doppelt-phosphorsauren Kalkes her. Setzt man ein wenig Kalkmilch zu, um die Abklärung zu bewirken, so wird der Ueberschuss der Säure des doppelt-phosphorsauren Kalkes durch diese Basis gesättigt. Es entsteht daraus ein unlösliches basisches phosphorsaures Salz, welches sich in dicken grauen Flocken zeigt, die Farbstoffe in geringer Menge und einige unbedeutende Ueberreste von dem Rohre enthalten. Diese Flocken schwimmen auf dem Rohrsafte oder dem Sirup, wenn die Abklärung nicht vollständig war oder das Schäumen nicht gut oder zu gehöriger Zeit erfolgt ist. Wenn diese Flocken die Wände der Kessel berühren, so hängen sie sich fest daran an und lassen sich nicht davon ablösen. Die Schicht nimmt, wie ich bereits erwähnt habe, allmählig an Dicke zu und wird endlich der Concentration des Sirups sehr nachtheilig, weil dieser Ueberzug nur schwierig Wärme durchlässt. Bis jetzt hat man noch kein Mittel gefunden, seine Bildung zu verhindern oder ihr zuvorzukommen.

Um den Kesselstein von einem Kessel zu entfernen, sind die Zuckersieder genöthigt, ihn, wie sie es nennen, zu brennen. Diese Arbeit wird zuweilen während der Benutzung der Kochgeräthschaften vorgenommen. Zu diesem Zwecke benutzen sie den Zeitpunct, wo der abgeklärte Rohrsaft in andere Gefässe gebracht wird und wenn der Kessel leer ist. Sie lassen ihn in diesem Zustande einige Secunden lang, oder bis sein Boden dunkelrothglühend zu werden anfängt, einem heftigem Feuer

Digitized by Google

ausgesetzt. Alsdann erleidet der ganze Kesselstein eine beginnende Verkohlung und lässt sich leicht ablösen, indem er in grosse Platten oder in Krusten zerfällt, welche zuweilen 2 bis 3 Zoll im Durchmesser haben. Diess findet besonders in dem Klärkessel, d. h. in dem statt, welcher von dem Herde am weitesten entfernt ist. In dem Siedekessel wird der Kesselstein gewöhnlich zur Hälfte in Kohle von röthlicher oder brauner Farbe verwandelt, je nachdem der Kessel mehr oder weniger erhitzt wurde. Um den Kesselstein davon abzulösen, nimmt man geschwind alles das weg, was man entweder mit einem Schaumlöffel oder mit einem kupfernen Schöpflöffel wegnehmen kann. Es wird sogleich ein Kübel voll heisser Zukkersaft in den Kessel gebracht. Dieser wird mit der möglichsten Sorgfalt gut ausgespült, mit Sirup oder Rohrsaft angefüllt, und die Arbeit beginnt wieder wie zuvor. Am häufigsten wird der Kesselstein entfernt, wenn einige Stunden mit Arbeiten aufgehört wird, und dazu bieten sich oft Veranlassungen dar. Das letztere Verfahren ist darum weit vorzüglicher, weil es gestattet, es ganz gemächlich zu machen, und die Kessel weniger der Gefahr des Zerspringens oder Beschädigens aussetzt. Es würde unmöglich sein, den Kesselstein aus einem Kessel zu entfernen, wenn man sich dieses Verfahrens nicht bediente. Er hängt so fest daran, dass in der Kälte der Meissel und der Hammer so zu sagen ohne Wirkung sind.

Dieser Kesselstein ist ein grosser Uebelstand. Seine Bildung bewirkt, dass die Kessel nicht so gut die Wärme leiten. Bedient man sich gusseiserner Kessel, so springen dieselben oft. Diess kommt niemals bei schmiedeeisernen oder kupfernen Kesseln vor, weil die genannten Metalle eine plötzliche Ausdehnung oder Zusammenziehung ihrer Theile erleiden können. Bekanntlich sind die Eigenschaften des Gusseisens ganz verschieden davon. In der Abhandlung über die Zuckerfabrication will ich ein Verfahren angeben, ihn mit ziemlicher Leichtigkeit loszumachen, ohne dass man genöthigt ist, die Kessel so stark zu brennen. Durch dieses einfache Verfahren, welches mir völlig gelungen ist, wird der Kesselstein in Platten oder Krusten entfernt, welche zuweilen mehr als 1 Fuss im Durchmesser betragen.

Digitized by Google

Untersuchung des Kesselsteines.

1000 Gr. Kesselstein, nachdem sie aus dem Klärungskessel, wie weiter oben gesagt wurde, entfernt worden waren, wurden bei einer mässigen Wärme in einem hessischen Tiegel bis zur völligen Einäscherung erhitzt. Im Anfange der Verbrennung entwickelte sich viel Kohlenwasserstoffgas, welches im Tiegel mit einer bläulich-weissen Flamme brannte. Je nachdem die Verbrennung fortschreitet, verschwindet die weisse Flamme und sie wird durch eine violette oder blaue Flamme ersetzt. Der Kesselstein muss lange bei einer schwachen Rothglühhitze erhalten werden, ehe er völlig eingeäschert wird. Diese 1000 Gr. Kesselstein wurden nach einem 24stündigen Glühen zu 492 Gr. reducirt.

100 Gr. des ausgeglühten Kesselsteines wurden nach der Verwandlung in ein feines Pulver mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure behandelt und mit 4 Theilen Wasser verdünnt. Es erfolgte ein geringes Aufbrausen. Ein grosser Theil dieser Substanz wurde aufgelöst, der übrige Theil blieb als Pulver zurück, welches eine etwas graue Farbe hatte. Nach einem zwölfstündigen Zusammensein wurde das Ganze durch 500 Gr. reines Wasser verdünnt, auf ein Filter gebracht, sorgfältig mit siedendem Wasser gewaschen und getrocknet. Da der durch die Salpetersäure nicht angegriffene Rückstand nicht völlig eingeäschert zu sein schien, glühte ich ihn zum zweiten Male. Er wurde von Neuem mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure behandelt, worauf sich der grössere Theil dieses Rückstandes auflöste. Die nicht angegriffene geringe Portion wurde sorgfältig mit siedendem Wasser gewaschen und auf ein Filter gebracht. Nach völligem Trocknen wurde sie 10 Minuten lang der Rothglühhitze in einem Platintiegel ausgesetzt. Dieser Rückstand war fast weiss und wurde durch die starken Säuren nicht angegriffen. Mit seinem vierfachen Gewichte von Aetzkali geschmolzen und in Wasser aufgelöst, schied er sich bei Behandlung der Auflösung mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure davon ab. Beim Abdampfen bis zur Trockne, Auflösen in Wasser und Filtriren blieb ein weisses Pulver zurück, welches nach dem Erhitzen bis zum Rothglühen durch die stärksten Säuren ganz und gar nicht angegriffen zu werden schien. Es wog 4,70 Gr.

Digitized by Google

Die salpetersaure Lösung und das Waschwasser, welche zur Behandlung des Rückstandes gedient hatten, wurden zusammengegossen und abgedampft. Ich goss Ammoniakflüssigkeit hinein, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Da das Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt worden war, so nahm die Lösung eine sehr dunkelblaue Farbe an. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag war sehr weiss und gallertartig. Nach einem äusserst sorgfältigen Waschen mit siedendem Wasser und einem völligen Trocknen bei einer Temperatur von 100° wog er 112 Grammen. Diese 112 Gr. wurden durch Glühen bis zur Hellrothglühhitze auf 92,43 Gr. reducirt. Diese Substanz ist ganz unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, beide durch Wasser verdünnt, behandelt, löst sie sich sogleich ohne Aufbrausen auf. Bei der Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd nimmt sie sogleich eine schöne zeisiggelbe Farbe an. Dieser Niederschlag ist offenbar basisch-phosphorsaurer Kalk.

Die salpetersaure Lösung, woraus der erwähnte basisch-phosphorsaure Kalk abgeschieden worden war, wurde mit einer Auflösung von basisch-kohlensaurem Kalk behandelt. Es erfolgte ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welcher 1,35 Gr. nach hinreichendem Waschen und völligem Trocknen wog.

Die salpetersaure Lösung, woraus die Niederschläge, nämlich der basisch-phosphorsaure und der kohlensaure Kalk, abgeschieden worden waren, wurde durch einen hineingeleiteten Strom von Schwefelwasserstoffsäure behandelt. Es erfolgte ein Niederschlag von Doppeltschwefelkupfer, welcher nach dem Sammeln, Waschen und Umwandeln in Kupferoxyd durch Glühen 0,75 Gr. wog.

Daraus ergeben sich 1,41 Gr. phosphorsaures Kupferoxyd.

Daher besteht der sich in den Kesseln bei der Concentrirung des Rohrsaftes bildende Kesselstein grossentheils aus basisch-phosphorsaurem Kalk, einer geringen Menge von Kieselerde, etwas Zucker und schleimiger Substanz, aus Kalk, der zum Theil als kohlensaurer Kalk vorkommt und von der Kalkmilch herrührt, welche man zusetzt, um das Klären des Rohrsaftes zu bewirken, so wie endlich aus einer sehr geringen Menge von phosphorsaurem Kupferoxyd, wenn das Zuckersieden in einem kupfernen Kessel vorgenommen wurde. Wurden

Digitized by Google

aber gusseiserne oder schmiedeeiserne Kessel gebraucht, so fand sich das letztere Salz nicht darin vor.

100 Th. Kesselstein zeigten, nachdem sie geglüht worden waren, um die Zuckersubstanz und die anderen Pflanzenstoffe zu zerstören, nahe folgende Zusammensetzung:

basisch-phosphorsaurer Kalk	92,43
zum Theil als kohlensaures Salz vorhandener Kalk	1,35
Kieselerde	4,70
phosphorsaures Kupferoxyd	1,41
	99,89.

XXI.

Ueber die Zusammensetzung des Leimzuckers und der Leimzuckersalpetersäure.

Von

BOUSSINGAULT.

(Ann. de Chim. et de Phys. Mars 1841. p. 257.)

Ich hatte mich seit 2 Jahren mit der von Braconnot entdeckten süssen Substanz beschäftigt, welche erhalten wird, wenn man Schwefelsäure auf Tischlerleim reagiren lässt. Bekanntlich wurde die Existenz dieses Productes in Zweifel gezogen. Nach Braconnot's Angaben erhielt ich die beiden von ihm beschriebenen Substanzen, den Leimzucker und das Leucin, leicht. Aber nach einigen Versuchen, welche in der Absicht angestellt wurden, die Zusammensetzung dieser Substanzen zu bestimmen, wurde ich genöthigt, meine Untersuchungen zu unterbrechen. Während der Zeit, welche zwischen diesen ersten Versuchen und der jetzt erschienenen Abhandlung verging, beschäftigten sich mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande. Die Resultate, zu denen sie gekommen sind, stimmen in mehreren Puncten mit den von mir erhaltenen überein, in anderen dagegen weichen sie beträchtlich davon ab. Da ich alles Mögliche that, um meine Analysen mit Genauigkeit anzustellen, so kann ich mich nur auf Angabe dieser Abweichungen beschränken. Weitere Arbeiten werden entscheiden, auf welcher Seite sich die Irrthümer befinden.

Digitized by Google

Leimzucker.

Die Bereitung und die Eigenschaften des Leimzuckers sind durch Braconnot's Arbeiten hinreichend bekannt. Man hat seitdem gefunden, dass der Zucker auch durch die Wirkung der Alkalien auf den Leim erhalten wird. Die Behandlung mit Alkalien bietet selbst den Vortheil dar, dass dadurch kein Leucin erzeugt und die Reinigung des Zuckers beträchtlich vereinfacht wird. Es ist aber bei diesem Verfahren vielleicht schwieriger, sich ohne Rückstand verbrennenden Zucker zu verschaffen. Ich will noch beifügen, dass es mir nicht gelungen ist, den Leim durch Kalk in Zucker umzuwandeln.

Der analysirte Zucker wurde immer bei 120° getrocknet.

Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
0,289	0,360	0,171	33,97	6,54
0,309	0,383	0,178	33,80	6,34
0,347	0,433	—	34,03	—
0,504	0,621	0,294	33,60	6,45
			33,85	6,44.

0,1625 gaben 28,2 Cb.C. Stickstoff bei 20° und 0,755 Mm. = 20,2 Stickstoff.

0,173 gaben 30,0 Cb.C. Stickstoff bei 17,5° und 0,744 Mm. = 19,8 Stickstoff.

Kohlenstoff	33,85
Wasserstoff	6,44
Stickstoff	20,00
Sauerstoff	39,71
	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C_{16}H_{36}N_8O_{14}$ überein.

C_{16}	=	1200,0	34,00
H_{36}	=	224,6	6,36
N_8	=	708,2	20,05
O_{14}	=	1400,0	39,59
			100,00.

Verbindung des Leimzuckers mit Silberoxyd.

Das Silberoxyd löst sich leicht in der Wärme in einer Auflösung von Leimzucker auf. Es ist aber schwierig, ein Product von con-

Digitized by Google

stanter Zusammensetzung zu erhalten. Wenn man die Flüssigkeit, während sie noch warm ist, filtrirt, so setzen sich sogleich körnige und völlig durchsichtige Krystalle ab. Bei dem ersten Versuche gaben die aus der Flüssigkeit genommenen Krystalle folgende Resultate:

0,4035 gaben: Silber 0,234 = 0,2513 Silberoxyd,
Zucker 37,72
Silberoxyd 62,28.

0,6125 gaben 0,320 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

	Zucker.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,77	14,24
Wasserstoff	6,14	2,31
Stickstoff	22,31	8,41
Silberoxyd	—	62,28
Sauerstoff	33,78	12,76
	100,00	100,00.

Die Flüssigkeit, worin die Krystalle sich gebildet hatten, enthielt noch eine grosse Menge von Silberoxyd. Beim Abdampfen im luftleeren Raume gab sie eine körnige Masse, die weit löslicher war als die oben erwähnten Krystalle. Diese neuen Krystalle gaben:

Subst. 0,198, Silber 0,100 = Silberoxyd 0,1075, Silberoxyd 54,3
Zucker 45,7
100,0.

0,570 gaben 0,3585 Kohlensäure und 0,141 Wasser.

	Zucker.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,53	17,15
Wasserstoff	5,99	2,74
Stickstoff	22,17	10,13
Silberoxyd	—	54,30
Sauerstoff	34,31	15,68
	100,00	100,00.

Wahrscheinlicher Weise hatten die ersten Krystalle eine gewisse Menge von der löslichen Verbindung zurückgehalten. Ich hätte bei ihrer Bereitung eine grössere Sorgfalt anwenden sollen.

Ich digerirte Silberoxyd bei einer Temperatur von 80 bis 100° in einer Zuckerauflösung. Nach einem Kochen von ei-

Digitized by Google

nigen Augenblicken wurde filtrirt. Die Flüssigkeit setzte zahlreiche Krystalle ab. Sie wurden mit kaltem Wasser gewaschen, nachher in einem trocknen Luftstrome bei einer Temperatur von 110° getrocknet, da sie bei einer höhern Temperatur eine Veränderung erleiden. Obwohl diese Krystalle aus Zucker von verschiedenem Ursprunge bereitet waren, so zeigten sie doch dieselbe Zusammensetzung. Bei ihrer Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure wurde Leimzucker erhalten *).

0,1995	gaben	0,1185	Silber	=	0,1273	Silberoxyd	=	63,80
0,592	—	0,351	—	=	0,377	—	=	63,70
0,391	—	0,232	—	=	0,249	—	=	63,75
						Silberoxyd	=	63,75
						Zucker	=	36,25.

Subst.	Kohlensäure.	Wasser.	Zucker.		Verbindung.	
0,764	0,382	0,155	C=37,61	H=6,00	C=13,63	H=2,17
0,601	0,300	0,123	37,55	6,24	13,61	2,26
1,036	0,522	—	37,85	—	13,74	—
			C=37,67	H=6,12	C=13,66	H=2,21.

	Zucker.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,67	13,66
Wasserstoff	6,12	2,21
Stickstoff	22,26	8,07
Silberoxyd	—	63,75
Sauerstoff	33,95	12,31
	100,00	100,00.

Diese Analysen würden die Zahl 825,78 als Atomgewicht des Zuckers geben.

Die Quotienten der Atomgewichte sind:

$$C_4 H_7 \tfrac{1}{2} N_2 O_2 \tfrac{3}{4}.$$

Entfernt man die Brüche, so hat man:

$$C_{16} H_{30} N_8 O_{11}.$$

---

*) Es ist jedoch möglich, dass ein Theil des Zuckers durch die Einwirkung des Oxyds verändert wurde. Ich stelle jetzt darüber eine Untersuchung an.

Digitized by Google

Zucker.			Verbindung.		
C_{16} =	1200,0	37,55	C_{16} =	1200,0	13,33
H_{30} =	187,2	5,86	H_{30} =	187,2	2,08
N_8 =	708,2	22,16	N_8 =	708,2	7,87
O_{11} =	1100,0	34,43	O_{11} =	1100,0	12,22
	3195,4	100,00	$(AgO)_4$ =	5806,4	64,50
				9001,8	100,00.

Verbindung des Leimzuckers mit Kupferoxyd.

Wenn man eine Auflösung von Leimzucker über Kupferoxyd kocht, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne himmelblaue Farbe an. Nach dem Filtriren der siedenden und hinreichend concentrirten Flüssigkeit gerinnt sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese Verbindung ist sehr löslich in Wasser. Durch Kohlensäure wird sie nicht zersetzt. Bei 120° erhitzt, giebt sie Wasser ab, nachher verliert sie nichts mehr, selbst wenn die Temperatur bis 140° gesteigert wird.

0,449	gaben CuO	0,170	37,9	CuO	37,6
0,920	— CuO	0,342	37,2	Zucker	62,4
					100,0.

Subst.	Kohlensäure.	Wasser.	Zucker.		Verbindung.	
0,539	0,467	0,182	C=37,86	H=6,01	C=23,63	H=3,73
0,588	0,507	0,199	37,68	6,02	23,51	3,76.

	Zucker.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,77	23,57
Wasserstoff	6,01	3,74
Stickstoff	22,31	13,92
Kupferoxyd	—	37,60
Sauerstoff	33,91	21,17
	100,00	100,00.

Das Atomgewicht betrüge daher 822,65.

Die Quotienten der Atomgewichte kommen folgenden Zahlen sehr nahe:

$$C_4 H_7 \tfrac{1}{2} N_2 O_2 \tfrac{3}{4}.$$

Hieraus ergiebt sich folgende Formel der Kupferverbindung:

$$C_{16} H_{30} N_8 O_{11} (CuO)_4.$$

Digitized by Google

C_{16}	=	1200,0	23,2
H_{30}	=	187,2	3,6
N_8	=	708,2	13,7
O_{11}	=	1100,0	21,2
$(CuO)_4$	=	1982,8	38,3
		5178,2	100,0.

Verbindung des Leimzuckers mit Bleioxyd.

Durch Kochen einer Zuckerauflösung über Bleioxyd erhält man eine Bleiverbindung, welche in schönen farblosen Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung wird durch Kohlensäure zersetzt. Auch muss sie ohne Luftzutritt abgedampft werden.

Bei meinen ersten Versuchen erhielt ich ein veränderliches Product, welches auf 100 Th. von 63½ bis 64½ Oxyd enthielt. Beim längern Zusammensein mit Bleioxyd erhält man eine fixe Verbindung.

Die Bleiverbindung hält bei 120° kein Wasser mehr zurück, wenigstens verliert sie bei 150° keins mehr.

0,498 gaben { Blei 0,43 / Oxyd 0,061 } Bleioxyd 0,320, auf 100 Th. 64,86

0,494 gaben { Blei 0,214 / Oxyd 0,088 } Bleioxyd 0,319, auf 100 Th. 64,57

0,474 gaben { Blei 0,2505 / Oxyd 0,039 } Bleioxyd 0,309, auf 100 Th. 65,19

0,734 gaben { Blei 0,3085 / Oxyd 0,145 } Bleioxyd 0,477, auf 100 Th. 65,00

Bleioxyd	64,9
Zucker	35,1.

Subst.	Kohlensäure.	Wasser.	Zucker.		Verbindung.	
0,9828	0,475	0,181	C=37,55	H=5,83	C=13,18	H=2,05
1,0465	0,502	0,1985	37,31	6,00	13,09	2,10
0,4625	0,225	0,090	37,80	6,16	13,72	2,16
0,8495	0,4105	0,159	37,54	5,92	13,18	2,08
			C=37,55	H=5,98	13,29	2,04.

Digitized by Google

Bestimmung des Stickstoffes.

	Zucker.	Verbind.
0,142 gaben 9,7 Cb. C. Stickstoff bei 16° u. 0,745 Mm. = Stickstoff	22,01	7,72
0,390 gaben 26,7 Cb. C. Stickst. b. 17,5° u. 0,746 Mm. = Stickstoff	22,28	7,83
	22,20	7,78.
Der nach dem Kohlenstoffe berechnete Stickstoff würde sein	22,19	7,85.

	Zucker.	Verbindung.
Kohlenstoff	37,55	13,29
Wasserstoff	5,98	2,04
Stickstoff	22,20	7,78
Bleioxyd	—	64,90
Sauerstoff	34,27	11,99
	100,00	100,00.

Das aus diesen Analysen abgeleitete Atomgewicht des Zukkers beträgt 754,2. Diese Zahl weicht von den aus der Silber- und Kupferverbindung erhaltenen, 825,8 und 822,7, beträchtlich ab.

Wenn man die Verbindung des Leimzuckers und des Bleioxyds durch die Formel darstellt:

$$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(PbO)_4,$$

so hat man:

				Gef.
C_{16}	=	1200,0	13,68	13,29
H_{30}	=	187,2	2,13	2,04
N_8	=	708,2	8,07	7,78
O_{11}	=	1100,0	12,54	11,99
$(PbO)_4$	=	5578,0	63,58	64,90
		8773,4	100,00	100,00.

Der verbundene Zucker würde nach dieser Formel sein:

Kohlenstoff	37,55
Wasserstoff	5,86
Stickstoff	22,16
Sauerstoff	34,43
	100,00.

Leimzuckersalpetersäure.

Die Leimzuckersalpetersäure wird durch Auflösen des Leimzuckers in verdünnter Salpetersäure erhalten. Man erwärmt

Digitized by Google

gelinde, und nach vorsichtiger Abdampfung kommen die Krystalle zum Vorschein. Beim Erkalten erstarrt die Auflösung zu einer krystallinischen Masse, welche man auspresst. Die Säure wird durch mehrmalige Krystallisationen gereinigt.

Während der Auflösung des Zuckers in Salpetersäure findet keine merkliche Gasentwickelung statt.

Die Leimzuckersalpetersäure ist sehr löslich in Wasser. Ihr Geschmack ist zugleich sauer und zuckersüss.

Die analysirte Säure wurde bei der gewöhnlichen Temperatur im trocknen luftleeren Raume getrocknet.

0,480 gaben 0,304 Kohlensäure, 0,199 Wasser, C=17,27 H=4,56
0,402 — 0,256 — 0,164 — 17,37 — 4,50.
0,112 gab. 18,8 Cb.C. Stickst. bei 11° u. 0,750 Mm. = 20,14 Stickst.
0,183 — 30,7 — — b. 7,3° u. 0,746 — = 20,14 —
0,128 — 23,0 — — b. 18,5° u. 0,745 — = 20,32 —
20,20.

Kohlenstoff	17,32
Wasserstoff	4,53
Stickstoff	20,20
Sauerstoff	57,95
	100,00.

Diese Zusammensetzung wird durch folgende Formel dargestellt:

$C_4H_{12}N_4O_{10}$ oder $C_{16}H_{48}N_{16}O_{40}$.

C_4	= 300,0	17,35	C_{16}	= 1200,0
H_{12}	= 74,9	4,32	H_{48}	= 299,6
N_4	= 354,1	20,48	N_{16}	= 1416,4
O_{10}	= 1000,0	57,85	O_{40}	= 4000,0
	1729,0	100,00		6916,0.

Die Säure verliert, wenn sie bei 110° und in einem lange fortgesetzten trocknen Luftstrome im luftleeren Raume getrocknet wird, 4½ p.C. Wasser, sie nimmt aber eine geringe braune Färbung an. Nach den vorhergehenden Analysen würde man bei Weglassung dieses Wassers haben:

				Ber.
Kohlenstoff	18,1	C_{16}	= 1200,0	18,2
Wasserstoff	4,2	H_{42}	= 262,1	4,0
Stickstoff	21,2	N_{16}	= 1416,4	21,5
Sauerstoff	56,5	O_{37}	= 3700,0	56,3
	100,0		6578,5	100,0.

Digitized by Google

Leimzuckersalpetersaures Silberoxyd.

Dieses Salz krystallisirt in schönen Nadeln. Es detonirt nicht, verändert sich aber sehr schnell durch die Wirkung des Lichtes.

0,335	gaben 0,151	Silber,	0,163	Silberoxyd 48,7
0,582	— 0,2625	—	0,282	— 48,5
				Silberoxyd 48,6
				Säure 51,4.

Subst.	Kohlen-säure.	Wasser.	Säure.		Salz.	
0,616	0,228	0,102	C=19,64	H=3,58	C=10,09	H=1,84
0,728	0,269	0,122	19,60	3,68	10,08	1,89
0,618	0,228	—	19,58	—	10,06	—
			C=19,61	H=3,63	C=10,08	H=1,86.

0,357 gaben 35,3 Cb.C. Stickst. b. 9° u. 0,750 Mm. = 23,01 Stickst.

Wenn man den Stickstoff nach dem Kohlenstoffe berechnet 22,9 —

	Säure.	Salz.
Kohlenstoff	19,61	10,08
Wasserstoff	3,63	1,86
Stickstoff	23,01	11,83
Silberoxyd	—	48,60
Sauerstoff	53,75	27,63
	100,00	100,00.

Das aus diesen Analysen sich ergebende Atomgewicht der Säure ist 1535,2. Aber die Quotienten der Atomgewichte zeigen auch hierbei an, dass die Leimzuckersalpetersäure eine polybasische Säure ist. Wirklich sind diese Quotienten:

$$C_{4,0}\,H_{8,8}\,N_{4,0}\,O_{8,2}.$$

Man erhält daher:

$$C_{16}\,H_{34}\,N_{16}\,O_{33}\,(Ag\,O)_4.$$

			Ber.	Gef.
C_{16}	=	1200,0	19,58	19,61
H_{34}	=	212,2	3,46	3,63
N_{16}	=	1416,4	23,11	23,01
O_{33}	=	3300,0	53,85	53,75
		6128,6	100,00	100,00.

Digitized by Google

			Ber.	Gef.
C_{16}	=	1200,0	10,05	10,08
H_{34}	=	212,2	1,78	1,86
N_{16}	=	1416,4	11,87	11,83
$(AgO)_4$	=	5806,4	48,65	48,60
O_{33}	=	3300,0	27,65	27,63
		11935,0	100,00	100,00.

Leimzuckersalpetersaures Kali.

Dieses Salz krystallisirt leicht. Es schmilzt wie der Salpeter. Dieser Charakter kommt übrigens allen leimzuckersalpetersauren Salzen zu.

0,519 gaben 0,267 schwefelsaures Kali = 0,1445 Kali 27,83
0,241 — 0,121 — — = 0,654 — 27,16.

Basis 27,83
Säure 72,17.

Es wurden mit dem Kalisalze drei Analysen angestellt:

1) Das Salz wurde mit Antimonsäure gemengt, um den Kohlenstoff vollständig zu bestimmen. Das Wasser wurde nicht gewogen;

2) das Salz wurde mit Antimonoxyd gemengt;

3) das Salz wurde blos mit Kupferoxyd ohne andern Zusatz gemengt. Bei dieser letzten Analyse hatte ich einzig und allein die Bestimmung des Wasserstoffes zum Zweck.

Subst.	Kohlensäure.	Wasser.	Säure.		Salz.	
0,499	0,260	—	C=19,69	H=—	C=14,21	H=—
0,325	0,170	0,076	19,77	3,59	14,26	2,59
0,497	—	0,109	—	3,34	—	2,42
			C=19,73	H=3,46	C=14,24	H=2,50.

	Säure.	Salz.
Kohlenstoff	19,73	14,24
Wasserstoff	3,46	2,50
Stickstoff	23,01	16,61
Kali	—	27,83
Sauerstoff	53,80	38,82
	100,00	100,00.

Das Atomgewicht der Säure ist zufolge des Kalisalzes

Digitized by Google

1529,8. Aber die Quotienten der Atomgewichte zeigen, dass diese Zahl vervierfacht werden muss. Diese Quotienten sind: $C_{4,02}\,H_{8,48}\,N_{4,00}\,O_{8,23}$. Das Kalisalz ist daher:

$$C_{16}\,H_{34}\,N_{16}\,O_{33}\,(KaO)_4.$$

C_{16}	=	1200,0	14,14
H_{34}	=	212,2	2,50
N_{16}	=	1416,4	16,69
$(KaO)_4$	=	2359,6	27,80
O_{33}	=	3300,0	38,87
		8488,2	100,00.

Leimzuckersalpetersaures Kupferoxyd.

Dieses Salz krystallisirt in himmelblauen Nadeln. Beim Erhitzen über 160° detonirt es. Diese Eigenschaft, zu explodiren, so wie die leichte Veränderung des leimzuckersalpetersauren Kupferoxyds machen ein gehöriges Trocknen unmöglich. Das analysirte Salz wurde im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet.

Um das Kupferoxyd zu bestimmen, muss man das leimzuckersalpetersaure Salz durch Schwefelsäure zersetzen, nachher das schwefelsaure Kupferoxyd glühen.

0,465 gaben 0,148 Kupferoxyd = 36,54 36,27 Kupferoxyd,
0,3085 — 0,111 — = 36,00 63,73 Säure.
0,500 gaben 0,200 Kohlensäure und 0,129 Wasser.
0,591 — 0,241 — — 0,156 —

	Säure.	Salz.
0,162 gaben 18,0 Cb. C. Stickstoff bei 19° und 0,7495 Mm. = Stickstoff	20,07	12,68.
Wenn man den Stickstoff nach dem Kohlenstoffe berechnet, so hat man: Stickstoff	20,20	12,75.

	Säure.	Salz.
Kohlenstoff	17,32	11,04
Wasserstoff	4,53	2,89
Stickstoff	20,20	12,75
Kupferoxyd	—	36,27
Sauerstoff	57,95	37,05
	100,00	100,00.

In dem leimzuckersalpetersauren Kupferoxyd würde sich

Digitized by Google

die Säure in dem Zustande befinden, worin sie sich nach dem Trocknen im luftleeren Raume befindet.

Die Formel des Kupfersalzes würde sein:

$$C_{16}H_{48}N_{16}O_{40}(CuO)_8.$$

C_{16}	=	1200,0	11,03
H_{48}	=	299,6	2,75
N_{16}	=	1416,4	13,01
O_{40}	=	4000,0	36,77
$(CuO)_8$	=	3965,6	36,44
		10881,6	100,00.

Die angenommenen Formeln sind folgende:

Unverbund. Leimzucker	$C_{16}H_{36}N_8O_{14}$,
Leimzucker in den Salzen	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}$,
Silberverbindung des Leimzuckers	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(AgO)_4$,
Kupferverbindung des Leimzuckers	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(CuO)_4$,
Bleiverb. d. Leimzuckers	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(PbO)_4$,
krystallisirte Leimzuckersalpetersäure	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(N_2O_5)_4(H_2O)_3$,
bei 110° getrockn. Säure	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(N_2O_5)_4(H_2O)_3$,
Säure in d. trockn. Salzen	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(N_2O_5)_4(H_2O)_2$,
leimzuckersalpetersaures Silberoxyd	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(N_2O_5)_4(AgO)_4(H_2O)_2$,
leimzuckersalpeters. Kali	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(N_2O_5)_4(KO)_4(H_2O)_2$,
— Kupferoxyd	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(N_2O_5)_4(CuO)_8(H_2O)_2$.

Es erhellt, dass die Leimzuckersalpetersäure aus der directen Verbindung des Leimzuckers mit wasserhaltiger Salpetersäure entsteht. Daher lässt sich die krystallisirte Leimzuckersalpetersäure darstellen durch:

Leimzucker	$C_{16}H_{36}N_8O_{14}$
Salpetersäure	N_8O_{20}
Wasser	$H_{12}O_6$
Leimzuckersalpetersäure	$C_{16}H_{48}N_{16}O_{40}$.

Die Leimzuckersalpetersäure in den Salzen lässt sich ausdrücken durch:

Leimzucker in den Salzen	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}$
Salpetersäure	N_8O_{20}
Wasser	H_4O_2
Leimzuckersalpetersäure	$C_{16}H_{34}N_{16}O_{33}$.

Digitized by Google

Die leimzuckersalpetersauren Salze können daher entweder als die Verbindung eines salpetersauren Salzes und des Zukkers oder als die Vereinigung einer Zuckerverbindung mit Salpetersäure betrachtet werden. In beiden Fällen kommt noch Wasser dazu.

Das leimzuckersalpetersaure Silberoxyd $C_{16}H_{34}N_{16}O_{32}(AgO)_4$ kann daher bestehen aus:

salpetersaurem Silberoxyd	$(AgO)_4N_8O_{20}$
Leimzucker	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}$
Wasser	$H_4 \quad O_2$
	$C_{16}H_{34}N_{16}O_{33}$,

oder aus:

Zucker-Silberoxyd	$C_{16}H_{30}N_8O_{11}(AgO)_4$
Salpetersäure	N_8O_{20}
Wasser	$H_4 \quad O_2$
	$C_{16}H_{34}N_{16}O_{33}$.

Man kann selbst die leimzuckersalpetersauren Salze direct dadurch bereiten, dass man Zucker mit Salpetersäure oder salpetersaure Salze mit Leimzucker verbindet. Wenn man z. B. die Zuckerverbindung des Silberoxyds, Kupferoxyds oder Bleioxyds mit Salpetersäure behandelt, so erhält man die entsprechenden leimzuckersalpetersauren Salze. Löst man in einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds Leimzucker auf und dampft nachher die Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, so erhält man Krystalle, welche alle Eigenschaften des leimzuckersalpetersauren Silberoxyds zeigen.

XXII.

Ueber eine neue, vom Camphogen abgeleitete Säure.

Von

DELALANDE.

(Ann. de Chim. et de Phys. Mars 1841. p. 368.)

Der Name Camphogen wurde bekanntlich von Dumas dem Kohlenwasserstoffe des Camphers gegeben, welcher durch Destillation des letztern mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten

Digitized by Google

wird. Da es mir gelungen war, diesen Kohlenwasserstoff in grösserer Menge, als es bisher der Fall war, und mit ziemlicher Leichtigkeit zu erhalten, so unterwarf ich ihn einigen Versuchen. Die Untersuchung der Wirkung, welche die rauchende Schwefelsäure darauf ausübt, wodurch eine neue, krystallisirte und gehörig bestimmte Salze bildende Säure erzeugt wird, macht den Hauptgegenstand dieser Abhandlung aus. Ich will zuerst die Analyse anführen, welche ich mit dem zu meinen Versuchen dienenden Camphogen angestellt habe, so wie die Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes, welche bis jetzt noch nicht aufgesucht worden ist.

Das analysirte Camphogen wurde 5mal über wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Seine Dichtigkeit betrug bei 13° 0,860. Sein Siedepunct war constant bei 175° C.

0,307 Substanz gaben 0,287 Wasser und 0,999 Kohlensäure. Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	90,04
Wasserstoff	10,30
	100,34.

Die Rechnung gab:

C_{20}	=	1530,40	90,3
H_{28}	=	174,72	9,7
		1705,12.	

Folgendes sind die Data des Versuches zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes:

Gewichtsüberschuss des Ballons	0,355
Volumen des Ballons	153 Cb.C.
Temperatur des Bades in Graden des Luftthermometers	190° C.
in dem Ballon zurückgebliebene Luft	2,5 Cb.C.
Temperatur der Luft	12°C.
Barometerstand	0,755 Mm.
Gewicht des Litre	6,21
Dichtigkeit	4,78.

Die Rechnung giebt:

20 Vol. Dampf des Kohlenstoffes	16,864
28 — Wasserstoff	1,926
berechnete Dichtigkeit	$\frac{18,790}{4} = 4,697.$

Digitized by Google

Wenn man das Camphogen mit einem geringen Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, so entwickelt sich keine schweflige Säure. Dessenungeachtet findet eine Reaction statt. Das Camphogen wird angegriffen, es verschwindet endlich und eine neue Säure entsteht, wie man sich leicht davon überzeugen kann, wenn man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt. Die sich bildenden löslichen Salze krystallisiren beim Erkalten nach dem Filtriren, wenn man die Sättigung mit einer nicht sehr verdünnten Auflösung vornimmt. Wenn die filtrirten Flüssigkeiten zu sehr verdünnt sind, so krystallisirt das Salz leicht beim Abdampfen im Wasserbade und nach dem Erkalten.

Ich nenne die sich bildende neue Säure *Sulfocamphinsäure.*

Sulfocamphinsaures Bleioxyd. Dieses Salz wird durch Sättigen der zuvor verdünnten schwefelsauren Flüssigkeit durch kohlensaures Bleioxyd erhalten. Nach erfolgter Krystallisation kann man die ersten Krystalle in warmem Wasser auflösen und von Neuem krystallisiren lassen. Das Salz zeigt sich in Gestalt von perlmutterartigen Flittern. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

0,4 des Salzes gaben 0,168 Wasser und 0,495 Kohlensäure;

0,420 gaben 0,180 schwefelsaures Bleioxyd;

0,400 gaben beim Zersetzen durch kohlensaures Natron 0,271 schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	34,2
Wasserstoff	4,6
Schwefel	9,4
Bleioxyd	31,8
Sauerstoff	20,0
	100,0.

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel:

$$C_{20}H_{34}S_2O_9PbO = C_{20}H_{26}S_2O_5, PbO, 4H_2O,$$

indem man eine der der sulfonaphtalinsauren Salze analoge Constitution annimmt. Wirklich hat man:

C_{20}	=	1530,40	34,4
H_{34}	=	212,16	4,5
S_2	=	402,32	9,0
O_9	=	900,00	20,7
PbO	=	1395,00	31,4
		4439,88	100,0.

Digitized by Google

Das Trocknen des Salzes war unerlässlich, um diese Ansicht zu rechtfertigen. Es wurde auf das Sorgfältigste in dem Apparate von Liebig bewerkstelligt.

1,796, bei 120° getrocknet, verloren 0,186 = 10,3 p.C. Wasser. Das Salz wurde nicht verändert. Der durch die Theorie angegebene Verlust beträgt bei der Annahme, dass 4 At. Wasser ausgetrieben wurden, 10,1. Man kann daher annehmen, dass das sulfocamphinsaure Bleioxyd, bei 120° getrocknet, durch die Formel $C_{20}H_{26},S_2O_5,PbO$ dargestellt wird. Es zeigt daher eine Zusammensetzung, analog der der getrockneten sulfonaphtalinsäuren Salze.

Sulfocamphinsaurer Baryt. — Seine Bereitung ist ähnlich der des sulfocamphinsauren Bleioxyds. Es zeigt sich ebenfalls in Gestalt von krystallinischen Flittern.

Dieses Salz äussert auf den Geschmack eine ziemlich sonderbare Wirkung. Es besitzt im ersten Augenblicke eine sehr widrige Bitterkeit, aber nach 1 oder 2 Minuten nimmt es einen dem Süssholz ähnlichen zuckersüssen Geschmack an. Eben so ist es mit dem Kalksalze.

0,74 krystallisirtes Salz gaben 0,353 Wasser und 0,961 Kohlensäure.

Die Analyse wurde mit Antimonoxyd, das im Ueberschusse zugesetzt wurde, angestellt.

0,432 gaben 0,173 schwefelsauren Baryt, woraus sich ergiebt:

Kohlenstoff	36,0
Wasserstoff	5,3
Baryt	26,1
Schwefel und Sauerstoff	32,6
	100,0.

Die Formel $C_{20}C_{26}S_2O_5,BaO,4H_2O$ giebt:

C_{20}	=	1530,40	37,2
H_{34}	=	212,16	5,13
BaO	=	1069,41	26,00
S_2	=	402,32	31,67
O_9	=	900,00	
		4114,29	100,00.

Der Versuch und die Berechnung stimmen ziemlich gut

Digitized by Google

überein. Der krystallisirte sulfocamphinsaure Baryt hat daher dieselbe Zusammensetzung wie das sulfocamphinsaure Bleioxyd.

Sulfocamphinsäure. Sie kann durch Zersetzen des sulfocamphinsauren Bleioxyds vermittelst Schwefelwasserstoff und durch Abdampfen der Auflösung im luftleeren Raume erhalten werden. Sie zeigt sich in Gestalt kleiner zerfliessender Krystalle. Analysirt wurde sie nicht.

Das mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelte Camphen wird angegriffen und wandelt sich endlich in eine feste weisse Substanz um, welche besonders in Salpetersäure krystallisirbar ist. Diese Substanz giebt einen ziemlich angenehmen Geruch von sich. Sie enthält eine grosse Menge von Stickstoff. Dieses Product wurde nicht hinreichend untersucht, um die wirkliche Zusammensetzung desselben angeben zu können.

Bemerkungen über vorstehende Abhandlung; von Gerhardt und A. Cahours.

In der von uns kürzlich bekannt gemachten Abhandlung *) über das Oel des römischen Kümmels haben wir das Cymen, einen Kohlenwasserstoff von $C_{20}H_{28}=4$ Vol. Dampf beschrieben, der uns mit dem von Delalande untersuchten Camphogen von Dumas identisch zu sein schien. Seit der Herausgabe unserer Abhandlung hatten wir Gelegenheit, die Dichtigkeit dieses Kohlenwasserstoffes im flüssigen Zustande zu bestimmen. Wir fanden bei 14° 0,861. Delalande hatte für das Camphogen bei 15° 0,860 gefunden. Die beiden Dichtigkeiten stimmen daher vollkommen überein. Wir haben gleichfalls den Siedepunct des Cymens vermittelst desselben Thermometers bestimmt, dessen sich Delalande bedient hatte. Wir fanden ihn bei 175°, d. h. bei demselben Puncte, wobei das Camphogen siedet.

Das Cymen und das Camphogen haben daher dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Dichtigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande, denselben Siedepunct, dieselben chemischen Eigenschaften. Alles diess lässt uns glauben, dass diese Körper wirklich identisch sind.

---

*) S. dies. Journ. XXIII. 321.

Digitized by Google

XXIII.

Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über Albumin, Fibrin, die weisse Materie der Blutkörperchen und den Käsestoff.

(Compt. rend. T. XII. p. 539.)

Endlich habe ich die Genugthuung, Ihnen anzukündigen, dass alle Ihre Versuche über Fibrin und Albumin rücksichtlich ihrer Identität und ihrer Zusammensetzung ganz genau befunden worden sind. Wir sind dahin gekommen, reines Fibrin in einer gesättigten Salpeterlösung vollständig aufzulösen, blos dadurch, dass wir sie zusammen auf einer Temperatur nahe 50 bis 56° C. erhielten. Das Fibrin wird anfangs gallertartig und lässt nur einige unlösliche Flocken zurück; die filtrirte Flüssigkeit besitzt alle Eigenschaften des Albumins. Ich wiederhole, dass wir diess ohne Anwendung eines kaustischen Alkali's erreichten, was mir zuerst unumgänglich und entscheidend erschien. Auch haben wir bemerkt, dass gekochtes Fibrin sich nicht auflöst. Die Zusammensetzung des aufgelösten (in flüssiges Albumin umgewandelten) Fibrins war genau die des gewöhnlichen Fibrins und Albumins. Die Formel

$$C_{48}H_{74}N_{14}O_{11}$$

drückt das relative Verhältniss seiner Elemente aus. In gleicher Weise glückte uns das Niederschlagen des Albumins in Form von Kügelchen durch das Hinzufügen einer genügenden Menge Wasser zu Blutwasser, das durch Säure neutralisirt war, und wir erreichten es endlich, nach dem von Ihnen vorgeschlagenen Verfahren, Blutkügelchen aus dem Fibrin zu gewinnen.

Durch Hinzufügen von etwas kaustischem Kali zu dem Albumin wurde es in Gestalt des Käsestoffes mit allen Eigenschaften desselben durch Alkohol niedergeschlagen.

Ich freue mich, dass ich etwas dazu beitragen konnte, Ihre wichtigen Entdeckungen ausser Zweifel zu setzen. Ich bin mit einer Arbeit beschäftigt, in welcher ich die zu diesem Ende unternommenen Analysen mittheilen werde.

Digitized by Google

Zusammensetzung des nach Hrn. Denis's Methode flüssig gemachten, aus seiner Auflösung in Salpeterlösung durch kalten Alkohol niedergeschlagenen und mit siedendem Alkohol und Aether behandelten Fibrins.

	1. Analyse.	2. Anal.	3. Anal.	
Kohlenstoff	54,508	55,002	54,511	Unverbrennliche Materie
Wasserstoff	6,874	7,280	6,974	oder Asche: 1,351 p. C.
Stickstoff	18,032	18,197	18,037	Verhältniss von Kohlen-
Sauerstoff	20,586	19,521	20,478	stoff u. Stickstoff = 7:1.

Fibrin aus Blut, welches ohne vorgängige Auflösung mit Wasser, kaltem Alkohol, kochendem Alkohol und Aether behandelt wurde.

Kohlenstoff	54,988	C:N = 7:1.
Wasserstoff	6,876	
Stickstoff	18,190	
Sauerstoff	19,946	

Albumin, das aus einer wässrigen Auflösung von früher an der freien Luft und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetem Blutwasser mit kaltem Wasser niedergeschlagen und mit siedendem Aether gereinigt wurde.

	1. Analyse.	2. Analyse.	
Kohlenstoff	54,726	54,765	
Wasserstoff	7,312	7,065	
Stickstoff	18,105	18,118	C:N = 7:1.
Sauerstoff	19,857	20,052	

Blutwasser, das ohne vorgängige Auflösung mit kaltem Alkohol und siedendem Aether behandelt wurde.

Kohlenstoff	55,233	C:N = 7:1.
Wasserstoff	7,156	
Stickstoff	18,275	
Sauerstoff	19,336	

Alle diese Analysen sind im Laboratorium zu Giessen angestellt durch Hrn. Dr. Scherer. Ich habe den nöthigen Theil daran genommen, um ihre Genauigkeit bestätigen zu können.

Digitized by Google

XXIV.

Verbrennung des Sauerstoffgases.

Von

R. F. MARCHAND.

Versuche von Kemp *), von Hess **) und endlich von Waldie ***) haben nachgewiesen, dass die gasförmigen Körper, welche in anderen Gasarten brennen, gleichfalls im Stande sind, das Verbrennen dieser Gasarten zu unterhalten, dass also Sauerstoffgas eben so leicht in Wasserstoffgas brennen kann, als Wasserstoffgas in Sauerstoffgas brennt. Die Sache ist *a priori* einleuchtend und bedarf kaum des experimentellen Beweises. Dieser ist nicht so leicht zu führen, da eine etwas complicirte Construction von Apparaten erfordert wird, um den Versuch deutlich und gefahrlos anzustellen.

Die von mir vor einiger Zeit beschriebene Bereitungsmethode der wasserfreien Phosphorsäure †) eignet sich zu gleicher Zeit sehr gut dazu, um zu zeigen, wie das Sauerstoffgas im Phosphordampfe brennt. Wenn man das weite Rohr, durch welches man den trocknen Phosphor in die Glocke hineinwirft, tief in einen etwas hohen Porcellantiegel reichen lässt und die Glasröhre, durch welche der trockne Sauerstoff einströmt, der Mündung der ersten Röhre nahe bringt, doch so, dass man sie bequem beobachten kann, so sieht man nach einiger Zeit, wenn kein überschüssiger Sauerstoff mehr in der Glocke ist, das einströmende Gas ganz deutlich brennen. Durch mehr oder minderes Oeffnen des Gasometerhahns kann man die *Flamme des Sauerstoffes* willkührlich verkürzen und verlängern. Der Versuch ist ganz gefahrlos und recht instructiv. Als Glocke bediene ich mich mit Vortheil einer grossen runden sogenannten Flurlaterne, welche oben durchbohrt ist, um die Glasröhre aufzunehmen.

---

*) Dies. Journ. III. 44.

**) Ebend. XIII. 516.

***) Ebend. XV. 223.

†) Ebend. XVI. 374.

Digitized by Google

XXV.

Ueber den Indigo.

Von

J. DUMAS.

(Vierte Abhandlung über die chemischen Typen.)

(Ann. de Chim. et de Phys. Juin 1841. p. 204.)

Die Ungewissheit, welche über die Natur des Indigo's und über die Beziehungen herrschte, welche zwischen diesem Körper und den hauptsächlichsten von ihm abgeleiteten Verbindungen stattfinden, veranlasste mich vor einigen Jahren, eine Reihe von Versuchen und Analysen darüber anzustellen, welche ich wegen der Schwierigkeit des Gegenstandes oft als unzureichend betrachtete und die ich wegen der nöthig gewordenen Correctionen in dem Atomgewichte des Kohlenstoffes schon seit langer Zeit einer genauen Revision zu unterwerfen beschlossen hatte.

Ich hatte mir vorgenommen, diese Revision gemeinschaftlich mit Kane auszuführen und zugleich die Verbindungen zu studiren, welche das Chlor mit dem Indigo liefert, von dem sauerstoffhaltigen Körper ausgehend, welcher sich anfangs bilden musste, wenn Erdmann's Versuche mit den Phänomenen der Substitution in Uebereinstimmung gebracht werden sollten. Da indessen die Entdeckung dieses Körpers, so wie die der davon abgeleiteten Körper durch Laurent *) jede Untersuchung dieser Art unnöthig gemacht hat, so will ich mich darauf beschränken, das Detail meiner eigenen Versuche über den Indigo hier anzugeben.

Indigblau.

Das von mir untersuchte Indigblau wurde bald durch Sublimation, bald durch Fällung aus der Vitriolküpe bereitet.

Um es im sublimirten Zustande zu erhalten, setzte ich eine dünne Schicht von zerstossenem Indigo auf einem Scherben einer gelinden Wärme aus. Bald bildete sich ein netzförmiges Gewebe von Krystallen auf der Oberfläche der Indigoschicht.

*) Vgl. dies. Journ. XXIV. 1. D. Red.

Digitized by Google

Es wurde mit einer Zange entfernt, nicht ohne einige Stückchen des kohligen Rückstandes mitzunehmen. Man bemerkte diess recht gut durch eine Loupe. Man muss daher die Krystalle sehr sorgfältig aussuchen.

Der gefällte Indigo ist nicht so leicht zu bereiten als man glaubt. Wenn man den Indigo mit schwefelsaurem Eisenoxydul und mit Kalk behandelt, so bildet sich immer, ausser Indigweiss, Schwefelcalcium durch die Wirkung der organischen Substanz auf den schwefelsauren Kalk. Fällt man den reducirten Indigo durch Chlorwasserstoffsäure, so setzt sich daher zugleich Schwefel ab und in vielen Fällen ist seine Menge nicht unbeträchtlich.

Nachdem ich den Indigo gefällt, ihn gehörig mit Wasser gewaschen, nachher getrocknet hatte, zog ich ihn durch siedenden Alkohol aus, um ihm den von Berzelius *Indigroth* genannten Stoff zu entziehen. Durch zwei- oder dreimaliges Sieden mit Schwefelkohlenstoff entferne ich den freien Schwefel. Nachher treibe ich durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und durch ein längeres Trocknen an der freien Luft bei einer Temperatur von ungefähr 120° die ganze darin befindliche Flüssigkeit aus.

Der auf diese Art zubereitete und gereinigte Indigo ist ein vollkommen flüchtiger Körper. Ich hoffte selbst, die Dichtigkeit seines Dampfes bestimmen zu können, es wollte mir aber nicht gelingen. Um seine vollkommene Flüchtigkeit darzuthun, braucht man nur eine Silberplatte von 1 Decimeter in's Quadrat über einer Weingeistlampe dergestalt zu erhitzen, dass blos die zum Sublimiren des Indigo's erforderliche Temperatur hervorgebracht wird. Hat man diess erreicht und man lässt gepulverten Indigo auf die Platte fallen, so sieht man die Körner sich ausbreiten und ohne Rückstand verflüchtigen. Während der ganzen Dauer der Sublimation, wobei sich reichliche purpurfarbene Dämpfe entwickeln, erhält sich jedes auf die Platte geworfene Indigokörnchen gewissermaassen in einiger Entfernung von der Platte schwebend und berührt dieselbe nicht. Soll die Verdampfung vorschreiten, so muss man die Körner zerdrücken und sie so mit der Platte selbst in Berührung bringen.

Und doch konnte der Indigo, welcher sich in einem Luftstrome vollkommen flüchtig zeigt, niemals sublimirt werden, ohne

Digitized by Google

eine reichliche Verkohlung zu erzeugen, sobald ich die Operation in verschlossenen Glasgefässen vornahm. Mochte der Versuch an der Luft, in einem sehr schnellen Strome von Kohlensäure, oder im luftleeren Raume vorgenommen werden, so war das Resultat immer dasselbe. Man kann daher nicht umhin, zu glauben, dass noch viele andere organische Substanzen sublimiren würden, wenn man versuchte, sie in sehr dünnen Schichten an der freien Luft auf Metallplatten zu erhitzen.

Der Indigo ist eine sehr schwer zu analysirende Substanz. Da ich diess aber zuvor aus zahlreichen Versuchen wusste, so habe ich ihn so sorgfältig mit dem zur Analyse bestimmten Kupferoxyd zerrieben, dass ich nicht für nöthig gefunden habe, mit meinen vorigen Resultaten Correctionen vorzunehmen, als ich die Analyse derselben Substanzen mit Hülfe von chlorsaurem Kali oder von Sauerstoffgas wiederholte. Der Kohlenstoff, welchen ich verloren hatte, überstieg nicht das, was bei allen nach dem alten Verfahren angestellten Analysen fehlt.

Erdmann, welcher die Analyse des Indigo's nach mir anstellte, fand ungefähr 3 p. C. Kohlenstoff mehr als ich; obwohl er als geschickter und genauer Chemiker bekannt ist, so bleiben mir dessenungeachtet noch viele Zweifel übrig. Ich überlasse es Anderen, diese Schwierigkeiten zu entfernen, und ich beschränke mich darauf, durch Bekanntmachung dieser Versuche, so wie sie sind, eine Pflicht zu erfüllen, ohne den Werth derselben nach der Mühe zu schätzen, die sie mir gemacht haben *).

I. 0,283 sublimirter und durch siedenden Alkohol gereinigter Indigo gaben 0,746 Kohlensäure und 0,102 Wasser;

0,368 von demselben gaben 30 Cb. C. trocknen Stickstoff bei 0° und 0,76 Mm.

Kohlenstoff	72,90
Wasserstoff	4,00
Stickstoff	10,30
Sauerstoff	12,80
	100,00.

*) Meine neueren Analysen haben mit den Zahlen von Dumas übereinstimmende Resultate gegeben. Vgl. d. J. XXIV. 4. E.

Der durch Fällen erhaltene Indigo wurde noch zahlreicheren Versuchen unterworfen. Diess ist ein Product, welches man immer nach Belieben erhalten kann, während der sublimirte Indigo nur durch die sorgfältigsten Vorsichtsmaassregeln rein erhalten werden kann. So schwer ist es, zu vermeiden, dass er sich nicht mit Spuren von Kohle mengt.

I. 0,379 gefällter und durch siedenden Alkohol gereinigter Indigo gaben 1,053 Kohlensäure und 0,147 Wasser;

0,400 von demselben Producte gaben 34 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 0,76 Mm.

II. 0,317 von demselben Producte, welches aber mit siedendem Aetzkali, nachher von Neuem mit siedendem Alkohol gewaschen wurde, gaben 0,836 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

Man erhält durch diese Analysen folgende Resultate:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,84	72,97
Wasserstoff	4,07	4,09
Stickstoff	10,80	10,80
Sauerstoff	12,29	12,14
	100,00	100,00.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel, die schon von Crum angenommen worden war:

C_{16}	=	1224,32	73,58
H_{10}	=	62,50	3,76
N_2	=	177,02	10,64
O_2	=	200,00	12,02
		1663,84	100,00.

Nachdem die Nothwendigkeit, das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu berichtigen, erwiesen war, beeilte ich mich, die Zusammensetzung des Indigo's zu bestätigen, indem ich völlig überzeugt war, dass ich durch das neue Verbrennungsverfahren Zahlen auffinden würde, die den von Erdmann angenommenen analog sind. Ich analysirte den Indigo, welcher mir von meinen vorigen Versuchen übrig geblieben war, und ich erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Angewandter Indigo	0,396	0,702	0,880	0,435
erhaltene Kohlensäure	1,065	1,893	2,342	1,170
Kohlenstoff auf 100 Th.	73,3	73,5	72,7	73,3.

Digitized by Google

Diese Resultate bestätigen meine vorigen Analysen, denn sie sind nach dem Atomgewichte 75 berechnet, wonach der Indigo 73,1 p. C. Kohlenstoff enthält. Sie sind jedoch mit Indigo erhalten worden, welcher im luftleeren Raume bis 150° erhitzt, in verschlossenen Röhren gewogen und in Röhren verbrannt wurde, durch welche ich Sauerstoffgas in grossem Ueberschusse leitete und wobei die Kohlensäure in drei auf einander folgenden Kalicondensatoren gesammelt wurde. Alles diente daher dazu, die Menge von Kohlensäure zu erhöhen.

Ich habe daher für jetzt keinen Grund, die weiter oben angenommene Formel zu ändern.

Indigweiss.

Das Indigweiss war noch niemals analysirt worden, als ich vor einigen Jahren seine Zusammensetzung angab. Seit dieser Zeit haben die Beispiele von Producten, welche durch Wasserstoffaufnahme erzeugt werden, sich vervielfältigt; das Indigweiss bleibt aber doch der erste organische Körper, welche von Berthollet als ein Hydrür betrachtet wurde und bei dem übrigens die Erfahrung diese Ansicht bestätigt hat.

Um das zu den Analysen bestimmte Indigweiss zu erhalten, war ich genöthigt, eine Reihe von Vorsichtsmaassregeln in Anwendung zu bringen, die sich leicht errathen oder rechtfertigen lassen. Ich nahm die Operation in einer kleinen Tonne von ungefähr 100 Litern vor. Ich brachte ½ Kilogr. Indigo nebst dem erforderlichen Kalk und schwefelsauren Eisenoxydul hinein und füllte sie nachher mit lauem Wasser an. In dem obern Boden befand sich ein ziemlich grosses Loch, um die Substanzen hineinzubringen und sie zu schütteln. Dieses wurde mit einem hölzernen Zapfen verschlossen, welcher mit geleimtem Papier bedeckt war.

Nach Verlauf von einem oder zwei Tagen wurde der Zapfen abgenommen und durch einen mit frisch gekochtem Wasser gefüllten Heber das Ausfliessen der Flüssigkeit bewirkt. Diese wurde auf mit Kohlensäure gefüllte Flaschen von 3 oder 4 Litern Inhalt gebracht. War die Flasche beinahe voll, so wurde verdünnte und siedende Chlorwasserstoffsäure hineingegossen, so dass sie ganz mit Flüssigkeit angefüllt war. Die Flasche wurde

Digitized by Google

verkorkt und sogleich in eine mit Wasser angefüllte Küpe gestellt, worin sie ganz untergetaucht wurde.

Gleich nach dem Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure fällt das Indigweiss in grossen Flocken von schmuzig-weisser Farbe nieder. Lässt man die Flasche an der Luft, so dringt diese allmählig ein unter Begünstigung der Schicht Flüssigkeit, welche den zwischen dem Halse der Flasche und dem Pfropfen enthaltenen ringförmigen Raum einnimmt, und das Indigweiss geht allmählig in die schmuzig-grüne und in dem obern Theile des Absatzes selbst in die blaue Farbe über.

Durch Eintauchen der Flaschen in Wasser wird diese Wirkung sehr verzögert, ohne ganz verhindert zu werden. Man braucht nur die Flaschen einige Tage unter dem Wasser zu lassen, so zeigen sich blaue Adern um den Stöpsel und am obern Theile von den Wänden der Flasche. So schwer ist das Uebergehen des Sauerstoffes von einem Wassertheilchen zum andern zu verhindern.

Wenn sich das Indigweiss abgesetzt hat, so braucht man nur die Flaschen wegzunehmen, die klare Flüssigkeit vermittelst eines grossen Hebers daraus zu entfernen und den Absatz auf ein Filter zu bringen. Hierauf bringt man den Trichter unter einen Recipienten, worin ein Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff unterhalten wird. Diese Vorsichtsmaassregel ist nicht durchaus unerlässlich, denn das Indigweiss giebt sein Wasser so schnell ab, es lässt sich so schnell und so leicht waschen, dass man die Operation an der Luft vornehmen kann, wenn es durch eine zweitägige oder dreitägige Ruhe zusammenhängend geworden ist. Im Allgemeinen habe ich jedoch die Operation in Kohlensäure vorgenommen.

Das Waschen muss jedoch sehr lange fortgesetzt werden und man muss sich eines Wassers bedienen, welches lange gekocht hat und ganz vollständig in verschlossenen und unter Wasser getauchten Flaschen erkaltet ist. Wenn man mit warmem Wasser wüsche, so würde die Oxydation des Indigweiss sehr schnell vorschreiten, so wenig Luft auch nur vorhanden sein mag.

Wenn das Indigweiss gewaschen und noch feucht ist, so nimmt man das Filter ab, breitet es auf einer Glasplatte aus und bringt es in den luftleeren Raum. Ist es trocken, so muss man

sich wohl in Acht nehmen, Luft in die Glocke zu lassen. Unter solchen Umständen sah ich es mehrere Male plötzlich blau werden. Man muss Kohlensäure zulassen. Sobald einmal ein Gas in die Poren des Pulvers eingedrungen ist, so findet keine weitere Steigerung der Temperatur statt, welche von dieser Ursache herrühren könnte, und die Luft kann zutreten, ohne dass zunächst ein Nachtheil daraus entsteht.

Wenn das auf diese Weise bereitete Indigweiss der Luft ausgesetzt wird, so färbt es sich bald an der Oberfläche blau. Es sind jedoch mehrere Tage erforderlich, wenn die ganze Masse blau werden soll. Die Umwandlung erfolgt, ohne dass das Gewicht sich merklich ändert, oder es findet vielmehr ein geringer, aber merklicher Verlust statt.

Wird diess Indigweiss an der Luft erhitzt, so geht es sehr geschwind in's Blaue über und entwickelt purpurfarbige Dämpfe. In dem luftleeren Raume erscheinen die purpurfarbigen Dämpfe ebenfalls.

So schwierig die Analyse des Indigblau's ist, so leicht ist die des Indigweiss. Die Verbrennung erfolgt schnell und schneidet scharf ab. Es ist daher unnütz, das Reiben zu lange fortzusetzen, wodurch die Resultate sehr ungewiss werden.

Wenn ich die Analysen wieder vornähme, so würde ich die Einrichtung treffen, das Indigweiss in einem Gasstrome zu verbrennen, ohne ein Zerreiben vorzunehmen. Die Resultate würden dadurch an Zuverlässigkeit gewinnen.

I. 0,407 Indigweiss erzeugten 1,059 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

II. 0,302 von demselben gaben 0,783 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

Dieser Indigo liess beim Einäschern 0,015 Asche.

III. 0,412 neues Indigweiss gaben 1,085 Kohlensäure und 0,177 Wasser.

Dieser Indigo liess 0,007 Asche.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,09	72,79	73,31
Wasserstoff	4,87	4,58	4,80.

Die aus diesen Analysen sich ergebende Formel für das Indigweiss scheint nicht zweifelhaft, denn man hat:

Digitized by Google

C_{16}	=	1224,32	73,03
H_{12}	=	75,00	4,47
N_2	=	177,02	10,56
O_2	=	200,00	11,94
		1676,34	100,00.

Man muss daraus schliessen, dass das Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ sich mit H_2 verbindet, um in den neuen Typus $C_{16}H_{12}N_2O_2$ überzugehen.

Indigschwefelsäure (acide sulfindylique).

So nenne ich die blaue Säure, welche man durch Behandeln des Indigo's mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure erhält.

Walter Crum, dem wir eine sehr genaue Analyse des Indigblau's verdanken, hat nach meiner Meinung sich auch die bestimmtesten Vorstellungen von der Natur und den Eigenschaften der sauren Verbindung gemacht, welche der Indigo mit der Schwefelsäure eingeht. Seine Untersuchungen haben mich bei der Bereitung der reinen Producte, deren ich bedurfte, sehr unterstützt.

Folgendes sind die Grundsätze, welche mich bei dem Gange, den ich, um sie zu erhalten, nahm, geleitet haben. Ich liess eine grosse Portion Schwefelsäure auf den Indigo reagiren, welches das einzige Mittel ist, einfache Producte zu erhalten. Nachdem der Indigo in Indigschwefelsäure verwandelt war, wandelte ich letztere in indigschwefelsaures Kali um, welches unlöslich ist in einer wässrigen Auflösung von essigsaurem Kali. Eine Auflösung dieses Salzes gestattet also, die überschüssige Schwefelsäure und das schwefelsaure Kali zu entfernen. Da das indigschwefelsaure Kali in Alkohol unlöslich ist, so lässt es sich wiederum durch Alkohol von dem essigsauren Kali befreien.

Einige nähere Angaben werden es jedoch begreiflich machen, dass diese Bereitung langwierig und mühsam ist, weshalb man sich nicht wundere, dass ich meine Untersuchungen über diese Körper nicht weiter geführt habe.

Die erste Reihe von Analysen hatte hauptsächlich zum Zweck, mich mit der Substanz und den Verfahrungsarten genau bekannt zu machen. Auch habe ich eine Reinigung durch Alkohol, die mit dem Indigo immer vorgenommen werden muss,

Digitized by Google

um ihn ganz rein zu erhalten, nicht vorgenommen. Aber diese Vorsichtsmaassregel ist nachher immer beobachtet worden.

Ich habe mir den erforderlichen Indigo dadurch verschafft, dass ich 1 Kilogr. Indigo mit Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul behandelte, wie man es bei der Vitriolküpe zu thun pflegt. Ich brachte die drei Substanzen in eine Tonne, welche ich mit warmem Wasser anfüllte und welche 24 Stunden verschlossen blieb. Nach Verlauf dieser Zeit goss ich die klare Flüssigkeit ab, machte sie durch ein reichliches Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure sauer und setzte den sich sogleich bildenden Niederschlag von grünlich-weissen Flocken der Luft aus. Die trübe Flüssigkeit war in grossen Schüsseln enthalten, und als ich einige Tage nachher den Absatz, der sich darin gebildet hatte, sammeln wollte, erkannte ich mit Erstaunen, dass die Oxydation des Indigweiss bei weitem noch nicht vollendet war. Diess erweckte in mir die Hoffnung, dass es mir gelingen werde, durch angemessene Vorsichtsmaassregeln mir die zu den weiter oben angeführten Analysen erforderliche Menge von Indigweiss zu verschaffen.

Durch diesen gefällten, mit warmem Wasser gewaschenen und vollkommen trocknen Indigo habe ich mir die Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure verschafft. Durch das Waschen und Trocknen war er ganz in den blauen Zustand übergegangen.

Wenn man sich der durch Sieden frisch concentrirten Schwefelsäure bedient, so braucht man mehr als 8 Th. Säure auf 1 Th. Indigo, obwohl man gewöhnlich diese Mengen anwendet, wenn man die Bildung von purpurfarbiger Säure vermeiden will, welche sich zugleich mit der blauen Säure bildet. Jeder Theil Indigo braucht 15 Th. concentrirte Schwefelsäure, um eine vollkommen blaue und von der purpurfarbigen Säure vollkommen freie Auflösung zu geben. Uebrigens will ich bemerken, dass wegen der Unreinheit des käuflichen Indigo's das Verhältniss 1:8, welches man im Allgemeinen in den Färbereien annimmt, sich wirklich beinahe in das von 1:15 umwandelt, wenn blos der reine Indigo dabei berücksichtigt wird.

Wenn der Indigo und die Säure in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel zusammengebracht sind, so bleibt diese 3 Tage lang in einem Bade eingetaucht, welches auf einer Temperatur von 50—60° erhalten wird. Treibt man die Wärme

Digitized by Google

noch weiter, so setzt man sich der Gefahr aus, schwefligsaures Gas erscheinen zu sehen, was man vermeiden muss. Denn im Falle einer Veränderung des Indigo's wissen wir nicht, welche Producte daraus entstehen können.

Wenn die Auflösung vollkommen ist, so verdünne ich mit Wasser und filtrire. Die purpurfarbige Substanz würde auf dem Filter bleiben, wenn sich deren gebildet hätte. Wenn man aber die angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so bleibt durchaus kein Rückstand.

Zu der durchsichtigen Flüssigkeit setze ich alsdann eine concentrirte Auflösung von reinem essigsaurem Kali. Es bildet sich plötzlich ein Niederschlag von schwefelsaurem und indigschwefelsaurem Kali. Ich bringe das Ganze auf ein Blatt Filtrirpapier, welches auf Leinwand ausgebreitet ist, und lasse es 24 Stunden lang abtropfen. Die durchgehende Flüssigkeit muss klar und fast farblos sein.

Man muss den Absatz sammeln, ihn in einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kali zerrühren und das Filtriren wiederholen. Auf diese Weise wird das ganze schwefelsaure Kali, welches sich mit dem indigschwefelsauren Kali abgesetzt hatte, aufgelöst. Das letztere aber bleibt mit einer Flüssigkeit getränkt, welche schwefelsaures Kali aufgelöst hält. Um es völlig auszutreiben, muss man die Substanz, welche nach dem zweiten Filtriren auf der Leinwand zurückgeblieben ist, in eine neue Portion einer Auflösung von essigsaurem Kali einrühren und zum dritten Male filtriren. Gewöhnlich zeigten die Reagentien kaum Spuren von schwefelsaurem Kali bei der Behandlung an, dessenungeachtet habe ich immer das Filtriren mit denselben Vorsichtsmaassregeln zum vierten Male vorgenommen.

Diese Waschungen gingen sehr gut von Statten, indem der Niederschlag mit der Auflösung des essigsauren Kali's in einer grossen Schale dergestalt eingerieben wurde, dass dadurch die Masse vollkommen gleichartig war. Wenn sie kein Krümelchen mehr zeigt, wird sie in die Flüssigkeit eingerührt und das Ganze auf die Leinwand gebracht. Ich wurde selten genöthigt, länger als 24 Stunden zu warten, ehe ich den Niederschlag wieder behandelte. Man muss den Zeitpunct benuzzen, wo er sich leicht mit einem Messer oder einer Karte sammeln lässt. Denn wenn er allzu flüssig ist, so ist er noch zu

Digitized by Google

unrein, und wenn er zu trocken ist, so ist es schwierig oder wohl gar unmöglich, ihn von dem Papier loszumachen, ohne dass man Stückchen von dem Papiere selbst mit wegnimmt.

Wenn das schwefelsaure Kali ganz entfernt ist, so muss man sich des essigsauren Kali's entledigen, was leicht vermittelst des käuflichen Alkohols geschehen kann.

Man rührt daher den Niederschlag in Alkohol von 36° ein und filtrirt ab. Wenn die Substanz gehörig abgetropft ist, lasse ich sie auf dem Wasserbade trocknen. Sie ist noch nicht rein. Wenn man sie aber pulvert und sie mit Alkohol auf einem Filter wäscht, bis dieser einige merkliche Spuren der Salzsubstanz auflöst, so gelingt es, ihr das essigsaure Kali schnell und ohne Verlust zu entziehen.

Es bleibt alsdann noch übrig, die Substanz zu trocknen, anfangs bei 100° und endlich im luftleeren Raume oder auf dem Trockenofen bei einer höhern Temperatur. Sie ist nunmehr zur Analyse geeignet.

Nach Verlauf dieser Zeit erhält man als Lohn für eine mehrwöchentliche Arbeit kaum einige Grammen Product. Man findet sich dabei um so mehr getäuscht, als die Substanz im feuchten Zustande sehr aufgequollen ist und sich bei dem Trocknen so zu sagen auf nichts reducirt. Ich wurde, ich muss es gestehen, blos durch die Hoffnung aufrecht erhalten, eine wichtige Frage zu lösen, um mich entschliessen zu können, diese Zubereitung mehrere Male wieder vorzunehmen, wie es erforderlich war.

A. Folgendes sind die bei der ersten Reihe meiner Versuche erhaltenen Resultate:

I. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurden 0,778 des Salzes bei 180° im luftleeren Raume getrocknet, mit 5 Gr. Salpeter und 5 Gr. kohlensaurem Natron verbrannt. Der Rückstand gab nach gehöriger Behandlung 0,760 geglühten schwefelsauren Baryt, welche 33,5 p.C. Schwefelsäure darstellen.

II. Um das schwefelsaure Kali zu bestimmen, wurde die Substanz in einem Platintiegel geglüht, bis sie verkohlt war. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure benetzt und von Neuem dem Glühen unterworfen, bis das zurückbleibende schwefelsaure Kali farblos und neutral war. Es ist allen Chemikern bekannt, dass diese Operation, obwohl sehr einfach,

Digitized by Google

doch sehr viel Genauigkeit erfordert, wegen der Neigung des schwefelsauren Kali's, an den Wänden des Tiegels hinauf zu steigen, und wegen der Leichtigkeit, mit der es durch die kohlenstoffhaltigen Gase in Sulfür umgewandelt wird. Ich traf daher die grössten Vorsichtsmaassregeln, und ich beendigte den Versuch immer damit, dass ich den Tiegel einer starken Wärme aussetzte, nachdem ich ihn in einen grössern Tiegel gestellt hatte.

0,357 von dem vorigen Salze gaben 0,122 neutrales schwefelsaures Kali, oder 34,2 p.C.;

0,449 gaben 0,149 schwefelsaures Kali, oder 33,2 p.C.;

0,367 gaben 0,130 schwefelsaures Kali, oder 35,4 p.C.

III. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

0,427 Substanz gaben 0,086 Wasser und 0,614 Kohlensäure.

Ich erhielt daher:

Kohlenstoff	39,7		
Wasserstoff	2,2		
schwefelsaures Kali	34,2	33,2	35,4
Schwefelsäure	33,5.		

Wahrscheinlich ist diese Reihe von Analysen, welche aller Correction ermangelt, wie man gleich sehen wird, im Ganzen fehlerhaft, in Folge einiger Nachlässigkeiten, welche bei dem Waschen der Substanz vorgekommen sind.

B. Um jede Ursache des Irrthums zu entfernen, bereitete ich neue Producte aus einem Indigo, welcher nach dem Fällen mit Wasser ausgezogen worden war, nachher mit siedendem Alkohol, welcher ihm bekanntlich ein rothes Harz entzieht, wovon der vorherige Indigo nicht befreit worden war. Ausserdem löste ich das mit essigsaurem Kali völlig ausgewaschene indigschwefelsaure Kali in siedendem Wasser auf und fällte es durch Erkalten und einen starken Zusatz von essigsaurem Kali. Die übrige Behandlung blieb dieselbe. Diese letztere Vorsichtsmaassregel hatte zum Zweck, einige Portionen von schwefelsaurem Kali wegzunehmen, welche hätten mitten in den von dem Salze gebildeten Krümchen verborgen bleiben können und die sich nicht sehr gut in der Auflösung des essigsauren Kali's zerreiben lassen.

Digitized by Google

I. 0,392 dieses neuen, bei 200° im luftleeren Raume getrockneten Salzes gaben 0,135 schwefelsaures Kali.

II. 0,368 von demselben gaben 0,571 Wasser und 0,017 Kohlensäure. Diess giebt in hundert Theilen:

Kohlenstoff	38,8
Wasserstoff	2,1
schwefelsaures Kali	34,4.

C. Ein Product, bereitet aus Indigo, der durch Alkohol völlig gereinigt war, diente zu einer dritten Reihe von Analysen. Anstatt die Röhren, welche die zu analysirende Substanz enthielten, im luftleeren Raume in ein kleines heisses Oelbad zu bringen, bediente ich mich eines Sandbades, um gehörig überzeugt zu sein, dass der Oeldampf auf die Resultate der Analyse keinen Einfluss hat.

I. 0,420 gaben 0,142 schwefelsaures Kali.

II. 0,376 gaben 0,523 Kohlensäure und 0,072 Wasser.

Diess beträgt in hundert Theilen:

Kohlenstoff	38,5
Wasserstoff	2,1
schwefelsaures Kali	33,8.

D. Da ich bemerkt hatte, dass, ungeachtet der Vorsicht, die ich immer gebrauchte, das Wägen schnell vorzunehmen, das Pulver ein wenig Wasserdampf absorbirte, so entschloss ich mich, das Pulver zu wägen, während es noch warm war.

III. 0,400 trocken und warm gewogene Substanz gaben 0,138 geschmolzenes schwefelsaures Kali.

IV. 0,250 von derselben Substanz gaben 0,482 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

V. 0,400 von derselben Substanz liessen 0,1385 schwefelsaures Kali zurück.

VI. 0,400 von derselben Substanz erzeugten 0,565 Kohlensäure und 0,082 Wasser.

VII. Um endlich die Menge von schwefelsaurem Kali ausser Zweifel zu setzen, fügte ich das, was mir von dem Producte übrig blieb, welches die zweite Reihe der Analysen gegeben hatte, dem bei, was mir die vorigen Versuche übrig gelassen hatten, und ich bestimmte das zurückgebliebene schwefelsaure Kali durch eine Menge von Substanz, die so gross

Digitized by Google

war, dass eine selbst sehr geringe Differenz wahrgenommen werden konnte.

1,252 gemengte Substanz liessen 0,437 schwefelsaures Kali zurück. Obwohl das Salz stark erhitzt worden war, so wurde es doch von Neuem geglüht, und es fand sich, dass es noch wie zuvor 0,437 wog. Beim Auflösen in ein wenig Wasser zeigte es sich völlig neutral und es bräunte eine schwache Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht, was beweist, dass es ganz frei von Schwefelkalium war.

Man hat daher:	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	—	38,1	—	39,08	—
Wasserstoff	—	1,9	—	2,02	—
schwefelsaures Kali	34,5	—	34,6	—	34,9.

Die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	A.	B.	C.	D.
Kohlenstoff	39,7	38,8	38,5	38,6
Wasserstoff	2,2	2,1	2,1	1,9
schwefelsaures Kali	34,2	34,4	33,8	34,9
Schwefelsäure	16,7	15,8	15,5	16,0
Stickstoff	5,6	5,6	5,6	5,6
Sauerstoff	1,6	3,3	4,5	3,0
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Ohne Zweifel würden, wenn man es mit regelmässig krystallisirten Producten zu thun hätte, die Analysen besser übereinstimmen, und doch wird man sehen, dass sie auf folgende Formel leiten:

C_{16}	= 1224,32	38,94
H_8	= 50,00	1,59
N_2	= 177,02	5,63
O	= 100,00	3,12
SO_3	= 501,16	15,94
SO_3,KO	= 1091,07	34,78
	3143,57	100,00.

Der indigschwefelsaure Baryt war der Gegenstand einiger Versuche, welche zum Zweck hatten, die Genauigkeit der Schlüsse zu bestätigen, zu denen man durch die Analyse des Kalisalzes geleitet wird. Um sich das Barytsalz zu verschaffen, muss man in einer grossen Menge von siedendem destil-

Digitized by Google

lirtem Wasser reines indigschwefelsaures Kali auflösen, einen Ueberschuss von Chlorbaryum zusetzen, die siedende Flüssigkeit filtriren und das Filter mit siedendem Wasser waschen. Der sich bildende indigschwefelsaure Baryt ist ziemlich löslich in der Wärme, so dass die durch das Filter gehenden Flüssigkeiten stark gefärbt werden. Er ist aber in der Kälte nicht sehr löslich, weswegen diese Flüssigkeiten bis zum folgenden Tage zu einer Art von Gallerte gerinnen. Wenn man sie von Neuem filtrirt, so geben sie das Barytsalz.

Es war mir aber unmöglich, ein vom Kalisalze freies Barytsalz zu erhalten, was in die Resultate Ungewissheit gebracht hat.

I. Bei einem ersten Producte fand ich, dass 0,503 Substanz 0,205 schwefelsauren Baryt zurückliessen;

0,504 von demselben gaben 0,208 schwefelsauren Baryt.

II. Mit einer neuen Dosis Salz erhielt ich auf 0,687 Substanz 0,277 schwefelsauren Baryt;

0,534 von derselben Dosis gaben 0,215 schwefelsauren Baryt.

Der erhaltene schwefelsaure Baryt enthielt eine ziemlich grosse Menge von schwefelsaurem Kali.

III. 0,472 von einem neuen Producte gaben 0,194 schwefelsauren Baryt;

0,457 von demselben Producte gaben 0,590 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

Durch diese Versuche hat man daher:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	—	—	35,7
Wasserstoff	—	—	1,9
schwefelsauren Baryt	40,7	41,2	40,3 41,5.

Nimmt man die Zusammensetzung dieses Salzes wie die des Kalisalzes an, so erhält man folgende Resultate:

C_{16}	= 1224,3	34,9
H_8	= 50,0	1,4
O	= 100,0	2,8
N_2	= 177,0	5,1
SO_3	= 501,1	14,3
SO_3, BaO	= 1458,0	41,5
	3510,4	100,0.

Digitized by Google

Die Formeln für das indigschwefelsaure Kali und den indigschwefelsauren Baryt sind nach dem Atomgewichte von Berzelius berechnet. Es wurde angenommen, dass der Indigo H_2O verliert, um Indigschwefelsäure zu bilden. Wirklich findet man durch die Analyse zu viel Kohlenstoff und zu viel schwefelsaures Kali oder schwefelsauren Baryt, wenn man nicht diesen Verlust von Wasser annimmt.

Bei Annahme des neuen Atomgewichtes für den Kohlenstoff würde sich die Formel $C_{16}H_{10}N_2,SO_3+SO_3RO$ etwas mehr dem Resultate der Analyse nähern. Aber doch würden die Ueberschüsse an Kohlenstoff und schwefelsaurem Kali immer so sein, dass das Austreten von Wasser bei der Bildung der blauen Säuren sehr wahrscheinlich wird.

Purpurschwefelsäure.

Die Purpurschwefelsäure, deren Analyse ich zuerst angestellt habe, war auf dem Filter geblieben bei den Bereitungen des schwefelsauren Indigo's, bei denen blos 8 bis 10 Theile Schwefelsäure auf einen Theil reinen Indigo genommen worden waren. Nachdem ich das purpurfarbige Product hatte völlig abtropfen lassen, wusch ich es mit Wasser, das durch reine Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, bis die farblosen Waschwasser ganz frei von Schwefelsäure waren. Alsdann brachte ich es zusammen, trocknete es und verwandelte es nachher in ein feines Pulver.

Das Trocknen dieses Körpers erfordert viel Sorgfalt. Treibt man dabei die Temperatur nicht bis auf 180°, so bleibt es unvollständig. Und doch fängt er gegen 200° oder nur wenig über diesem Puncte an, sich zu verändern. Ich bediente mich eines mit Oel angefüllten Tiegels, der bis 200° erhitzt war, worein ich eine kleine Röhre brachte, welche die gepulverte Purpurschwefelsäure enthielt, und brachte das Ganze in den trocknen luftleeren Raum.

I. 0,379 Substanz gaben 0,742 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

II. 0,407 gaben 0,806 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

III. 0,405 von demselben Producte gaben 0,283 schwefelsauren Baryt. Die Substanz war durch Salpeter und kohlensaures Natron verbrannt worden u. s. w.

Digitized by Google

IV. Diese Resultate bedürfen einer geringen Correction, denn 0,200 von derselben Substanz liessen 0,002 Asche zurück. Es ist in der That schwer zu verhüten, dass die Purpurschwefelsäure nicht mit irgend einer Verbindung der Säure selbst mit Kalk oder irgend einer andern Basis verunreinigt wird.

Diese Versuche leiten auf folgende Resultate:

Kohlenstoff	54,7	55,4
Wasserstoff	3,0	3,0
Schwefelsäure	24,2	24,2,

welche sich durch folgende Formel darstellen lassen:

C_{32}	= 2448,6	56,5
H_{20}	= 125,0	2,9
N_4	= 354,0	8,1
O_4	= 400,0	9,4
$2SO_3$	= 1002,3	23,1
	4329,9	100,0.

Das purpurschwefelsaure Kali wird durch Auflösen der Purpurschwefelsäure in Wasser und Zusetzen von essigsaurem Kali zur Flüssigkeit erhalten. Es fallen purpurfarbige Flocken nieder, welche zuerst mit einer Auflösung von essigsaurem Kali, zuletzt mit Alkohol gewaschen werden können.

0,594 liessen beim Verbrennen 0,127 schwefelsaures Kali, worin die Anwesenheit von etwas schwefelsaurem Kalk entdeckt wurde.

Nach der weiter oben für die Purpurschwefelsäure angenommenen Formel müssten 100 Theile purpurschwefelsauren Kali's 22,2 schwefelsaures Kali als Rückstand zurücklassen. Der Versuch gab nur 21,4.

Dessenungeachtet ist es wahrscheinlich, dass die Formel genau ist und dass eine fernere Analyse sie bestätigen wird. Sie würde, wie man sieht, anzeigen, dass das Atom des Indigo's $C_{16}H_{10}N_2O_2$ einen isomerischen Zustand $C_{32}H_{20}N_4O_4$ annimmt, um die Purpurschwefelsäure zu bilden.

Mit Vorbehalt der durch den Zeitpunct, worin die vorhergehenden Analysen angestellt wurden, geforderten Einschrän-

Digitized by Google

kungen würde aus ihrer Vergleichung hervorgehen, dass das Indigblau sich darstellen lässt durch

$$C_{16}H_{10}N_2O_2,$$

welche Zusammensetzung sich in folgende zwei Glieder trennen lässt:

$$C_{14}H_{10}O_2,C_2N_2,$$

was den Indigo dem Benzoylcyanür isomerisch machte, wodurch sich einige von den Reactionen dieses Körpers erklären liessen.

Wenn übrigens der Indigo durch die Art, wie er sich verhält, sich den Körpern anschliesst, welche sich um die Alkohole gruppiren, so scheint er durch sein Verhalten zum Wasserstoffe weit mehr dem Benzoyl selbst nahe zu kommen.

In der That passt das Indigweiss durch seine Wirkung auf die Alkalien, durch die Art, wie es den Wasserstoff verliert und wieder aufnimmt, ganz zu den Vorstellungen, die wir von der Gruppe haben, welche besteht aus:

Aldehyd	$C_4H_6O_2,H_2$
Bittermandelöl	$C_{14}H_{10}O_2,H_2$
Zimmtöl	$C_{18}H_{14}O_2,H_2$
Indigweiss	$C_{16}H_{10}N_2O_2,H_2$

und das Indigblau würde seinerseits folgenden Körpern entsprechen:

Acetyl*)	$C_4H_6O_2$
Benzoyl	$C_{14}H_{10}O_2$
Cinnamyl	$C_{18}H_{14}O_2$
Indigblau	$C_{16}H_{10}N_2O_2,$

Diese Zusammenstellung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn man die neuen Beziehungen bemerkt, welche das Isatin zwischen dem Benzoyl und dem Indigo herstellt. Wirklich hat man:

---

*) Liebig nannte das hypothetische Radical C_4H_6 Acetyl. Dieses Radical entspricht dem Amide N_2H_4 wie C_4H_6,H_2 dem Ammoniak N_2H_4,H_2 und wie C_4H_6,H_4 dem Ammonium N_2H_4,H_4 entspricht. Dieser letztere Körper kann durch Substitution das wirkliche Acetyl $C_4H_6O_2$ geben, welches dem Benzoyl u. s. w. entspricht. Von diesem Acetyl ist hier die Rede.

Digitized by Google

$C_{16}H_{10}N_2O_2$	Indigblau	$C_{14}H_{10}O_2$	Benzoyl
$C_{16}H_{10}N_2O_2,H_2$	Indigweiss	$C_{14}H_{10}O_2,H_2$	Bittermandelöl
$C_{16}H_{10}N_2O_4$	Isatin	$C_{14}H_{10}O_4$	Salicyl
		$C_{14}H_{10}O_4,H_2$	Salicylhydrür.

Alles lässt daher glauben, dass das Indigweiss eins dieser hypothetischen Radicale darstellt, welche von den Chemikern bei dem Bittermandelöl, dem Zimmtöl angenommen wurden und das ich seit langer Zeit der Analogie gemäss beim Aldehyd annehme.

Nicht, dass ich behaupten will, diese Radicale existirten in den erwähnten Körpern, sondern es sind Formeln, welche geeignet sind, leichte und durch die Erfahrung gerechtfertigte Typenveränderungen anzuzeigen.

Uebrigens fragt es sich, ob der Indigo wirklich ein Körper ist, welcher zu demselben Typus wie das Benzoyl gehört. Nichts ist dagegen. Statt es aber dann als ein Benzoylcyanür darzustellen, indem man schreibt $C_{14}H_{10}O_2,C_2N_2$, müsste man vielleicht schreiben $\begin{matrix} C_{14}H_8O_2,H_2 \\ C_2N_2 \end{matrix}$, indem in dem Benzoyl selbst 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Cyan ersetzt wird.

Welche Meinung man übrigens für den Augenblick von der rationellen Formel des Indigo's auch haben mag, so bleibt doch so viel gewiss, dass die Untersuchungen der Chemiker, welche sich seit kurzer Zeit dem Studium desselben gewidmet haben, dieselbe bald ganz ausser Zweifel stellen werden.

Die Umwandlung des Indigo's in Anilin durch Fritzsche, in Isatin durch Erdmann und Laurent und in Valeriansäure durch Gerhardt sind Thatsachen, welche eine nahe bevorstehende Lösung der Fragen versprechen, die man sich über die innere Natur des Indigo's oder in Bezug auf die Verfahrungsarten vorlegen kann, durch welche man hoffen darf, denselben durch Umwandlungen der Art darzustellen, wie sie von den Chemikern schon so oft angewandt worden sind.

Anilsäure (Indigsalpetersäure).

Mit diesem Namen bezeichne ich die Indigsäure, und es erhellt leicht aus ihrer durch die Analyse gefundenen Zusammen-

setzung, dass diese Säure nicht oxydirter Indigo ist, wie es die ältere Benennung auszudrücken schien.

Die Anilsäure, so wie ich sie der Analyse unterworfen habe, besass eine fast vollkommene Weisse und war folglich so rein als möglich. Sie war durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Indigo erhalten und durch wiederholte Krystallisationen und durch Umwandlung in Bleisalz gereinigt worden.

Zur Zeit, wo meine Analysen angestellt wurden, betrachtete man die von Buff als genau, der keinen Wasserstoff in der Anilsäure annahm.

I. 0,583 Anilsäure gaben 0,968 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

Bei diesem Versuche wollte ich die Existenz des Wasserstoffes in der Anilsäure ausser Zweifel stellen. Daher wurde die Säure vor dem Wägen bei 170° im luftleeren Raume erhitzt. Als ausserdem die Röhre zur Verbrennung vorbereitet war, wurde sie bis 100° erhitzt und zwölfmal ausgepumpt.

0,508 von derselben Säure gaben 32,5 Cubikcent. Stickstoff bei 13,5° und 0,764 Mm. im feuchten Zustande.

II. 0,837 von derselben Säure, bei 180° im luftleeren Raume getrocknet, gaben 1,398 Kohlensäure und 0,201 Wasser.

III. 0,793 von einer andern Bereitung, bei 140° im luftleeren Raume getrocknet, gaben 1,322 Kohlensäure und 0,202 Wasser.

Diese Analysen geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	46,79	46,21	46,12
Wasserstoff	2,79	2,66	2,82
Stickstoff	7,78	7,78	7,78
Sauerstoff	42,64	43,35	43,28
	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate leiten auf folgende Formel:

C_{14} =	1071,28	46,40
H_{10} =	62,50	2,70
N_2 =	177,02	7,66
O_{10} =	1000,00	43,24
	2310,80,	

Digitized by Google

welche sich nothwendiger Weise durch $C_{14}H_8N_2O_9,H_2O$ darstellen lässt, wie die Untersuchungen beweisen werden, welche über die Verbindungen der Säure mit dem Ammoniak oder Silberoxyd angestellt wurden.

Ehe ich aber dieselben anführe, will ich eine Reihe von Analysen der reinen Säure angeben, welche ich später angestellt habe, um die in Zweifel gezogene, früher gefundene Zusammensetzung zu bestätigen. Ich bediente mich dabei derselben Säure, welche bei den ersteren Analysen angewandt wurde, und ich erhielt damit dieselben Resultate in Absicht auf den Kohlenstoff und Wasserstoff. Denn ich hielt es nicht für nöthig, den Stickstoff von Neuem zu bestimmen.

I. 0,473 Anilsäure, bei 170° im luftleeren Raume erhitzt, gaben 0,784 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

II. 0,260 einer andern Probe gaben 0,431 Kohlensäure und 0,072 Wasser.

III. 0,760 des bei der ersten Analyse angewandten Productes gaben 1,266 Kohlensäure und 0,197 Wasser.

Diese neuen Analysen geben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	45,9	45,9	46,1
Wasserstoff	3,0	3,0	2,9.

Sie bestätigen daher die vorigen.

Anilsaures Ammoniak. — Dieses Salz wird leicht sehr gut krystallisirt und sehr schön erhalten, wenn man die Anilsäure mit Ammoniak übersättigt und die warmen und gesättigten Flüssigkeiten dem Erkalten oder der freiwilligen Verdunstung überlässt. Man erhält es auf diese Weise in schönen goldfarbigen oder orangefarbigen Nadeln von sehr constanter Zusammensetzung.

I. 0,301 anilsaures Ammoniak, bei 130° im luftleeren Raume getrocknet, gaben 0,455 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

II. 0,404 von demselben gaben 0,618 Kohlensäure und 0,150 Wasser.

III. 0,429 gaben 0,655 Kohlensäure und 0,155 Wasser; 0,431 von demselben gaben 50 Cubikcent. feuchten Stickstoff bei 12° und 0,756 Mm.

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	41,8	42,3	42,2
Wasserstoff	4,1	4,1	4,0
Stickstoff	—	—	13,7
Sauerstoff	—	—	40,1.

Diese Resultate leiten auf folgende Formel:

C_{14}	= 1071,28	42,4
H_{16}	= 100,00	3,9
N_4	= 354,04	14,0
O_{10}	= 1000,00	39,7
	2525,32	100,0,

welche sich in folgende umwandeln lässt: $C_{14}H_8N_2O_9,N_2H_6,H_2O$.

Anilsaures Silberoxyd. — Man erhält es leicht durch Zersetzen des salpetersauren Silberoxyds durch anilsaures Ammoniak. Die constante Zusammensetzung dieses sehr gut krystallisirten Salzes bestätigt die Zusammensetzung der vorhergehenden Körper.

I. 0,343 anilsaures Silberoxyd gaben 0,126 Silber.

II. 0,518 eines neuen Salzes liessen 0,1905 Silber zurück, nachdem sie bei 140° im luftleeren Raume getrocknet worden waren;

0,604 von demselben Producte gaben 0,638 Kohlensäure und 0,085 Wasser.

Diese Versuche leiten auf folgende Resultate:

Silber	36,73	36,58
Kohlenstoff	29,22	—
Wasserstoff	1,56	—

Nach der Formel der Anilsäure würde man haben:

C_{14}	= 1071,28	29,35
H_8	= 50,00	1,37
N_2	= 177,02	4,85
O_{10}	= 1000,00	27,40
Ag	= 1351,60	37,03
	3649,90	100,00.

Anilsaures Bleioxyd. — Wenn man anilsaures Kali in eine warme Bleiauflösung giesst, so bildet sich ein sehr voluminöser krystallinischer Niederschlag von einer blassgelben Farbe, welcher beim Erkalten sehr zunimmt. Er ist sehr löslich in warmem Wasser und löst sich auch in der Kälte auf.

Digitized by Google

Diess ist ein neutrales Salz, welches nach Buff enthält:

			Gef.
1 Atom Anilsäure	2198	—	—
1 - Bleioxyd	1395	37,6	37,4
1 - Wasser	112	—	—
	3705.		

Man erhält es auch durch Behandeln von Anilsäure mit kohlensaurem Bleioxyd.

Doppelt-basisches anilsaures Bleioxyd. — Behandelt man das vorige Salz in der Wärme mit flüssigem Ammoniak, so erhält man ein feines und ganz unlösliches dunkelgelbes Pulver. Diess ist das doppelt-basische Salz, das nach Buff enthält:

			Gef.
1 Atom Anilsäure	2198	—	—
2 Atome Bleioxyd	2790	55,9	56
	4988.		

Ich stellte selbst eine Analyse mit diesem Salze an, welches sehr leicht rein zu erhalten ist. 0,371 Substanz gaben 0,279 schwefelsaures Bleioxyd. Diess stellte 55,3 Bleioxyd auf 100 Theile Salz dar.

Anderthalb-basisches anilsaures Bleioxyd. — Buff erhielt dieses Salz dadurch, dass er in eine siedende Auflösung von anilsaurem Kali neutrales salpetersaures Bleioxyd brachte. Das Gemenge setzte nach einigen Augenblicken in Wasser unlösliche sehr feine Nadeln von dunkelgelber Farbe ab. Dieses Salz enthält:

			Gef.
2 Atome Anilsäure	4396	—	—
3 - Bleioxyd	4185	48,8	50.

Pikrinsalpetersäure (acide picrique) *).

Mit diesem Namen habe ich die Kohlenstickstoffsäure zu einer Zeit bezeichnet, wo ihre Constitution durchaus noch unbekannt war, obwohl alle ihre Eigenschaften die Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffes in ihrer Zusammensetzung offenbar machten.

---

*) Vergl. Marchand's Untersuchungen über die Pikrinsalpetersäure d. J. XXIII. 363.

Digitized by Google

Die Pikrinsalpetersäure, mit der ich die Analyse vornahm, war durch Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo erhalten. Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen meiner und Liebig's Analyse bewog mich, meine Versuche mit neuen Producten wieder vorzunehmen. Ich erhielt dieselben Resultate.

Später bemerkte Piria, dass man bei der Behandlung des Salicins mit Salpetersäure schöne Krystalle einer farblosen Säure erhält, welche ihm anfangs neu zu sein schien, aber durch ihre Eigenschaften und ihre Analyse sich als identisch mit der Pikrinsalpetersäure ergab. Das schnellste und wirksamste von allen Mitteln, sich diese Säure zu verschaffen, besteht in der Behandlung des Salicins mit Salpetersäure.

Bekanntlich bemerkte Piria ebenfalls die Bildung der Pikrinsalpetersäure bei der Behandlung des Salicylhydrürs mit Salpetersäure. Wir werden sehen, dass Delalande bei seinen Untersuchungen über das Coumarin sie ebenfalls mit Leichtigkeit gebildet hat. Die Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Körpern sind leicht zu erkennen, wenn man von folgenden Analysen ausgeht:

I. 1,205 geschmolzene Pikrinsalpetersäure gaben 1,400 Kohlensäure und 0,152 Wasser;

0,423 von demselben Producte gaben 66 Cubikcent. Stickstoff bei 13,5° und 0,764 Mm. im feuchten Zustande.

II. 0,870 einer andern Säure gaben 1,005 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

III. 0,472 eines dritten Productes gaben 0,540 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

Ich erhielt daher:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	32,1	31,95	31,6
Wasserstoff	1,4	1,34	1,6
Stickstoff	18,5	18,50	18,5
Sauerstoff	48,0	48,21	48,3
	100,0	100,00	100,0.

Diese Resultate leiten auf folgende Formel:

C_{12}	= 918,24	31,8
H_6	= 37,50	1,2
N_6	= 531,12	18,4
O_{14}	=1400,00	48,6
	2886,86	100,0.

Diese Formel lässt sich darstellen durch $C_{12}H_4N_6O_{13},H_2O$.

Pikrinsalpetersaures Ammoniak. — Es wird dadurch erhalten, dass man durch Ammoniak gesättigte Auflösungen von Pikrinsalpetersäure krystallisiren lässt.

I. 0,400 pikrinsalpetersaures Ammoniak gaben 0,421 Kohlensäure und 0,094 Wasser. Das Salz war bei 120° getrocknet worden.

0,300 von demselben gaben 55 Cubikcent. trocknen Stickstoff bei 0° und 0,76 Mm.

II. 0,277 eines neuen Salzes gaben 0,293 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

III. 0,500 eines sehr gut krystallisirten Exemplares gaben 0,535 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

Alle diese Resultate geben in hundert Theilen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	29,1	29,2	29,6
Wasserstoff	2,6	2,8	2,4
Stickstoff	23,2	23,2	23,2
Sauerstoff	45,1	44,8	44,8
	100,0	100,0	100,0.

Diese Resultate lassen sich durch folgende Zahlen darstellen:

C_{12}	= 918,2	29,6
H_{12}	= 75,0	2,4
N_8	= 708,0	22,8
O_{14}	=1400,0	45,2
	3101,2	100,0.

Das pikrinsalpetersaure Silberoxyd entsteht aus der doppelten Zersetzung des pikrinsalpetersauren Ammoniaks durch salpetersaures Silberoxyd, wobei die Flüssigkeiten concentrirt sein müssen.

I. 0,412 pikrinsalpetersaures Silberoxyd gaben 0,174 Chlorsilber;

Digitized by Google

0,305 von demselben Salze gaben 0,236 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

II. Da die Menge des Wasserstoffes sehr gering war und die vorhergehende Analyse Zweifel wegen der geringen Menge von angewandter Substanz übrig lassen konnte, so wurde eine andere mit einem neuen Producte angestellt.

0,803 Substanz gaben 0,618 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

Diese Resultate zeigen an:

	I.	II.
Kohlenstoff	21,4	21,3
Wasserstoff	1,1	0,85
Silber	31,8	—

Das pikrinsalpetersaure Silberoxyd besteht daher aus:

C_{12}	=	918,2	21,7
N_6	=	531,1	12,5
H_4	=	25,0	0,6
O_{14}	=	1400,0	33,3
Ag	=	1351,6	31,9
		4225,9	100,0.

Pikrinsalpetersaures Kali. — Ich erhielt dieses Salz in schönen Nadeln, welche alle die Eigenschaften besitzen, die ihnen Liebig zuschreibt. Indessen findet zwischen unseren Analysen ein geringer Unterschied statt, und während er nur 16,2 p. C. Kali fand, erhielt ich ungefähr 17 p. C. Da Liebig das Kali als Chlorkalium bestimmt hat, so kann man annehmen, dass ein Theil dieses Körpers durch Verflüchtigung verloren gegangen ist.

I. 0,360 pikrinsalpetersaures Kali erzeugten 0,279 schwefelsaures Kali.

II. 0,500 pikrinsalpetersaures Kali gaben 0,051 Wasser und 0,483 Kohlensäure.

Die Verbrennung wurde mit Zusatz von Antimonoxyd vorgenommen.

Dasselbe Salz gab 16,7 p. C. Kali. Diess würde in 100 Theilen ausmachen:

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
C_{12}	= 917,2	26,4	26,7
N_6	= 531,1	—	—
H_6	= 37,4	1,0	1,1
O_{14}	= 1400,0	—	—
KO	= 589,9	16,9	16,7 bis 17,1
	3475,6.		

Pikrinsalpetersaurer Baryt. — Nach Liebig's Versuchen besteht das neutrale Barytsalz, welches er erhielt, aus:

1 At.	Pikrinsalpetersäure	2774
1 —	Baryt	956
6 —	Wasser	675
		4405.

Dieses Salz würde fast 4 At. Wasser durch Trocknen bei 100° verlieren. Ich habe es nicht untersucht. Es wurde aber in meinem Laboratorium von Piria einigen Versuchen unterworfen, woraus sich hinsichtlich der Anzahl von Wasseräquivalenten, welche das Salz bei 100° verliert, Anomalien ergaben. Es wäre zu wünschen, dass Piria, dessen Geschicklichkeit so wohl bekannt ist, diese Versuche bekannt machte *).

Meine Analysen liessen daher keinen Zweifel an der Zusammensetzung der Pikrinsalpetersäure übrig. Aber ihre Constitution blieb unbekannt. Die Entdeckung der Substanz, welche Laurent *Phenylhydrat* nannte, hat sie in ein helles Licht gesetzt, indem sie zeigt, dass die Pikrinsalpetersäure $\begin{matrix} C_{12}H_4O,H_2O \\ 3\,N_2O_4 \end{matrix}$ sich durch Substitution von $C_{12}H_{10}O,H_2O$ ableiten lässt. Diese rationelle Formel wird über die noch unbekannte Constitution des Salicins und einiger noch wichtigerer Körper bei Erörterung der Theorien der organischen Chemie viel Licht verbreiten.

*) Die Verhältnisse des Barytsalzes sind in der oben angeführten Abhandlung von Marchand genau erörtert. Vgl. dies. J. XXIII. 370. d. Red.

Digitized by Google

XXVI.

Ueber das Stickstoff-Quecksilber.

Von

PHILIPP PLANTAMOUR *).

(Bibl. univ. de Genève No. 61. Avril 1841. p. 339.)

Die Verbindungen des Stickstoffes mit den einfachen brennbaren Körpern haben seit einigen Jahren ganz besonders die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. H. Rose entdeckte im Jahre 1833 den Phosphorstickstoff, welcher Eigenschaften besitzt, die man nicht erwartete. Soubeiran entdeckte im Jahre 1837 Verbindungen von Stickstoff und Schwefel, und Mitscherlich beschrieb während des vorigen Jahres eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $HgCl_2 + Hg_3N_2$ dargestellt werden kann. Es gelang jedoch nicht, die Verbindung von Quecksilber und Stickstoff, welche nach dem letzten Gliede der Formel angenommen wird, im isolirten Zustande zu erhalten.

Schrötter zu Grätz theilte ferner im vorigen Jahre Berzelius mit, dass es ihm durch Reduction der Metalloxyde vermittelst troçknen Ammoniaks bei einer Temperatur, welche die des siedenden Leinöles nicht übersteigt, gelungen sei, das Metall mit dem Stickstoffe des Ammoniaks zu verbinden, so dass das Metall, welches in dem durch den Wasserstoff des Ammoniaks reducirten Oxyde enthalten ist, sich mit dem Stickstoffe des letztern verbindet und eine metallische Stickstoffverbindung bildet, deren Zusammensetzung durch R_3N_2 dargestellt werden kann und die bei einer gewissen Temperatur sich in Metall und Stickstoff unter Lichterzeugung zersetzt. Da ich in dem Laboratorium von Berzelius arbeitete, so kam es mir später in den Sinn, die Verbindung, welche das letzte Glied der Formel von Mitscherlich annimmt, im isolirten Zustande zu erhalten.

Das bei diesen Versuchen angewandte Oxyd wurde erhalten, indem Aetzsublimat durch Aetzkali gefällt und der Niederschlag sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde. Auf diese Art erhält man ein Oxyd, das poröser ist als das durch

*) Auszug aus einer der königl. Academie der Wissenschaften zu Stockholm den 7. April 1841 überreichten Abhandlung.

Digitized by Google

andere Verfahrungsarten erhaltene, und welches eben darum geeigneter ist, den vorgesetzten Zweck zu erfüllen.

Wenn man einen Strom trocknen Ammoniakgases auf das in ein Oelbad, welches von 160—200° C. erhitzt wurde, gebrachte Quecksilberoxyd leitet, so bildet sich, sobald das Bad die Temperatur von 100° erreicht hat, Wasser. Wenn sich kein Wasser mehr absetzt, was nach mehreren Stunden geschieht, so erhält man eine graulich-schwarze Masse, die mit Tröpfchen von reducirtem Quecksilber gemengt ist, und ausserdem ein Quecksilbersublimat, welches durch Wasserdämpfe mit fortgerissen und in den kältesten Theilen des Apparates abgesetzt wird. Dieses schwarze Pulver ist ein Gemenge von Quecksilberoxydul, von sehr fein zertheiltem metallischem Quecksilber und einer geringen Menge von Stickstoffquecksilber. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen. Setzt man die Operation einige Tage fort, ohne die Temperatur über 150° zu steigern, so gelangt man zu demselben Resultate.

Richtet man dagegen den Versuch so ein, dass man einige Zeit trocknes Ammoniakgas auf kaltes Quecksilberoxyd leitet, bis es sich in wasserfreies Quecksilberoxyd-Ammoniak umgewandelt hat, und dann erst in einem Oelbade zu erhitzen beginnt, während man immerfort Ammoniak darauf leitet und die Temperatur bei 150° C. erhält, so lange sich Wasser bildet, so erzeugt sich in der Kugel, worin man die Zersetzung vornimmt, ein braungelbes Pulver von Stickstoffquecksilber. Mengt man dasselbe vorsichtig mit Kupferoxyd, trocknet das Gemenge bei 100° im luftleeren Raume in einer dünnen Glasröhre, wie bei einer organischen Analyse, und erwärmt nachher das Gemenge portionenweise über der Lampe, so erhält man Stickstoff und ein metallisches Quecksilbersublimat ohne merkliche Spuren von Wasser. Es ist daher kein Quecksilberamid oder kein Quecksilberoxydamid, sondern Stickstoffquecksilber.

Ich habe dieses braune Pulver nicht analysirt, es leuchtet aber aus der Art seiner Bereitung ein, dass es im Zustande vollkommener Reinheit und wenn ihm alles Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul entzogen ist, die ihm beigemengt sein können, in welchem Zustande es sehr schwierig, wo nicht unmöglich ist, dasselbe zu erhalten (denn wenn man das Quecksilberoxyd blos bis 120° in einem Strome von trocknem Am-

Digitized by Google

moniakgas erhitzt, so erhält man ein Quecksilbersublimat in kleinen Tropfen und ausserdem sehr fein zertheiltes Quecksilber unter dem Oxyde, ohne dass sich jedoch die Farbe des letztern verändert), die Zusammensetzung Hg_3N_2 besitzen muss, welche Mitscherlich dem Quecksilberstickstoff in der oben erwähnten Formel beilegt, und daher in 100 Th. bestehen muss aus:

Stickstoff	4,454
Quecksilber	95,546
	100,000.

Das Stickstoffquecksilber ist ein Pulver von dunkler flohbrauner Farbe. Selbst wenn man sehr geringe Portionen erhitzt, z. B. von der Grösse eines Senfkornes, wird es bei einer gewissen Temperatur mit heftiger Detonation und unter Lichtentwickelung zersetzt. Das dabei erzeugte Feuer ist weiss und hat einen bläulich-rosenfarbenen Rand. Die Heftigkeit, mit der es detonirt, kommt der des Jodstickstoffes ganz nahe. Die Glas- und Porcellangefässe, worin die Operation vorgenommen wird, werden dadurch zerschmettert und auf ein Stück Eisenblech ein tiefes kreisförmiges Loch gemacht. Bringt man eine sehr geringe Menge auf eine Karte oder auf Papier und hält diese über eine Weingeistlampe, so entsteht ein rundes Loch, welches auf der innern Oberfläche Einbiegungen enthält, ehe das Papier durch den Einfluss der Flamme gelb wird.

Das Stickstoffquecksilber detonirt unter dem Hammer sehr stark und mit Lichtentwickelung.

Als ich eine sehr geringe Menge davon in einem Uhrglase mit einem Glasstabe zerrieb, entstand eine eben so heftige Explosion als durch die Wärme, welche von Lichtentwickelung begleitet war; der Glasstab zerbrach in mehrere Stücke, und das Uhrglas enthielt ein von strahlenartigen Spalten umgebenes rundes Loch. Dessenungeachtet und trotz der Heftigkeit der Explosion ist das Stickstoffquecksilber nicht so gefährlich zu handhaben als der Jodstickstoff, denn seine Zersetzung durch Explosion erfordert eine sehr hohe Temperatur oder einen beträchtlichen Stoss oder Druck.

Lässt man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf das Stickstoffquecksilber fallen, so findet eine heftige Detonation und Lichtentwickelung statt, und ein weisses Pulver bleibt als Rückstand.

Digitized by Google

Verdünnte Schwefelsäure äussert keinen Einfluss in der Kälte, sie löst es aber beim Sieden auf und lässt einen gelben Rückstand von basisch-schwefelsaurem Quecksilberoxyd zurück, welches sehr wahrscheinlich durch den Einfluss der Schwefelsäure auf das in der Stickstoffverbindung enthaltene nicht zersetzte Quecksilberoxyd entsteht. Beim Abdampfen der Auflösung erhält man das Doppelsalz von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und schwefelsaurem Ammoniak krystallisirt, in Gestalt von Bündeln, die aus dünnen Nadeln bestehen.

Concentrirte Salpetersäure wandelt es bei einer Temperatur von 40° in ein Gemenge von salpetersaurem Ammoniak, salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul um. Die Bildung des letztern rührt von der Anwesenheit einer geringen Menge von Quecksilberoxydul her, die man leicht vermeiden kann.

Verdünnte Salpetersäure zieht in der Kälte das Quecksilberoxydul aus und hinterlässt das Stickstoffquecksilber mit einer etwas veränderten Farbe. Nach dieser Operation hat es eine Farbe, welche der des braunen Bleioxyds ganz nahe kommt. Nach dem Waschen und Trocknen nimmt es alle seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an und detonirt unter denselben Umständen mit derselben Heftigkeit und derselben Leichtigkeit.

Chlorwasserstoffsäure wandelt es in Quecksilberchlorid um und bildet Salmiak, so dass Aetzkali in der Auflösung einen weissen Niederschlag erzeugt, welcher der bekannte weisse Präcipitat $N_2H_4Hg + HgCl_2$ ist. Es bildet sich immer während der Auflösung ein wenig Quecksilberchlorür aus demselben Grunde, der schon weiter oben erwähnt wurde.

Wenn man ein mit Vorsicht bereitetes Gemenge von Stickstoffquecksilber und fein gepulvertem Kalihydrat erhitzt, so erhält man Ammoniak und metallisches Quecksilber, welches sich sublimirt. Ist das Ganze gut gemengt, so erfolgt die Zersetzung ganz ruhig.

Wenn man bei der Bereitung des Stickstoffquecksilbers das Quecksilberoxyd nicht lange genug in der Kälte dem Strome trocknen Ammoniakgases aussetzt, ausserdem die Temperatur bis zu einem allzu hohen Puncte steigert und den Versuch allzu lange fortsetzt, so erhält man, wie es weiter oben gesagt wurde, viel Quecksilberoxydul, welches man an seiner schwarzen Farbe

Digitized by Google

erkennt, metallisches Quecksilber in reichlicher Menge, welches zum Theil den Wasserdämpfen folgt und sich an den kalten Theilen des Apparates absetzt und zum Theil mit der Masse in sehr vertheiltem Zustande zurückbleibt, und blos sehr wenig Stickstoffquecksilber. Wenn man diese Masse mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so wandelt sie sich in unlösliche käsige zimmtbraune Flocken um, während sich das Quecksilber auf dem Boden des Gefässes sammelt. Diese braunen Flocken werden auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, und bestehen wahrscheinlich aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Stickstoffquecksilber in chemischer Verbindung. Wenn man diese Verbindung in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, so zersetzt sie sich mit einer geringen Explosion, entwickelt salpetrigsaure Dämpfe, Quecksilberdämpfe, wahrscheinlich Stickstoff, und setzt an dem Orte, wo sie sich befindet, ein hellgelbes Sublimat in Gestalt eines Ringes ab, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und ein wenig rothem Quecksilberoxyd besteht, das von der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch die Wärme bis dahin geschleudert worden ist.

Behandelt man das Quecksilberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht und trocknet die zeisiggelbe Verbindung und setzt sie nachher bei 150°C. einem Strome trocknen Ammoniakgases aus, so nimmt sie eine helle zimmtbraune Farbe an. Sie verliert beim Erhitzen über der Lampe auf einem Platinbleche Wasser und Ammoniak, indem sie in eine geringe Bewegung geräth, kraft deren sie sich auf dem Bleche ausdehnt und endlich zu rothem Quecksilberoxyd reducirt wird. Benetzt man dieses braune Pulver mit verdünnter Salpetersäure und dampft fast bis zur Trockne ab, so wandelt es sich unter geringer Gasentwickelung in ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver um, welches zufolge seiner Eigenschaften die Verbindung des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyds und des Quecksilberamids $N_2 H_4 Hg + \ddot{N}_2 \dot{H}g_3$ von Kane ist.

XXVII.

Ueber verschiedene Stickstoffverbindungen.

Von

FRIEDR. KUHLMANN.

(Ann. de Chim. et de Phys. Mai 1841. p. 116.)

Schon vor 2 Jahren zeigte ich der Academie die Existenz einer grossen Anzahl von Verbindungen an, die zu erhalten mir gelungen war, indem ich die Oxyde und Säuren des Stickstoffes mit den wasserfreien Säuren und besonders mit der Schwefelsäure und den Metallchloriden zusammenbrachte. Bei Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang es mir, die Zahl dieser merkwürdigen Verbindungen noch zu vermehren, indem ich analoge Verbindungen mit dem Fluorbor und dem Fluorsilicium bildete.

Diese verschiedenen Verbindungen sind so zahlreich und die analytischen Untersuchungen, die man vornehmen muss, um ihre Untersuchung vollständig zu führen, sind so langwierig und schwierig, dass es mir noch nicht möglich ist, eine vollständige Arbeit über diesen Gegenstand vorzulegen.

Da jedoch seit meiner ersten Mittheilung mehrere Chemiker sich mit Fragen beschäftigt haben, welche sich darauf beziehen, H. Rose die Analyse einer von ihm erhaltenen Verbindung, nämlich des Stickstoffoxyds mit wasserfreier Schwefelsäure, bekannt gemacht hat, de la Provostaye die Wirkung der schwefligen Säure auf die salpetrige Salpetersäure untersucht hat, so glaube ich in der Kürze die Resultate angeben zu müssen, zu denen ich bis jetzt gelangt bin.

Die wasserfreie Schwefelsäure tritt mit dem Stickstoffoxyd, der salpetrigen Säure, der salpetrigen Salpetersäure und der Salpetersäure $N_2O_5 + H_2O$ direct in Verbindung.

Es ist mir nicht gelungen, die Verbindung der wasserfreien Salpetersäure mit der wasserfreien Schwefelsäure zu erhalten.

Aber die Verwandtschaft der wasserfreien Schwefelsäure zu der Salpetersäure mit 1 At. Wasser ist so gross, dass, wenn man die Salpetersäure in eine mit einem Frostgemenge umgebene Flasche bringt und Schwefelsäuredampf darauf leitet, die Dämpfe der Salpetersäure sogar in der Retorte, worin sich die Schwefelsäure befindet, absorbirt werden und der Hals dieser Retorte mit weissen Krystallen sich belegt.

Die verschiedenen wasserfreien Verbindungen scheinen entsprechende wasserhaltige Verbindungen zu geben.

Die Verbindung von SO_3 und von $N_2O_5 + H_2O$ gab bei der Destillation anfangs N_2O_4 und viel Sauerstoff. Bei Fortsetzung dieser Destillation geht eine Substanz über, welche fest wird und in dem Halse der Retorte weisse Krystalle bildet, und alle Entwickelung von salpetriger Salpetersäure und Sauerstoff hört auf.

Die Flüssigkeit in der Retorte besitzt eine dunkelgelbe Farbe und sie entfärbt sich beim Erkalten. Mit Wasser zusammengebracht, erzeugt sie eine heftige Entwickelung von Stickstoffoxyd. Diess ist nichts Anderes als schwefelsaures Stickstoffoxyd. Die Reaction scheint sich aus der bei einer hohen Temperatur erfolgenden Zersetzung der Salpetersäureverbindung in eine weit constantere Stickstoffverbindung erklären zu lassen. Daher die Entwickelung von Sauerstoff.

Fluorbor und Fluorsilicium, mit Stickstoffoxyd, salpetriger Säure, salpetriger Salpetersäure und Salpetersäure zusammengebracht, erzeugen entsprechende Verbindungen. Besonders hat das Fluorbor eine grosse Verwandtschaft zu den salpetrigsauren Verbindungen. Keine dieser Verbindungen vereinigt sich mit dem Stickstoffoxydul.

Fluorbor und Fluorsilicium werden von concentrirter Salpetersäure in grosser Menge absorbirt. In Auflösungen verbreiten sie an der Luft weisse Dämpfe. Durch die Wirkung des Wassers wird Borsäure aus der Auflösung des Fluorbors abgeschieden. Die Wirkung des Wassers erzeugt keine Abscheidung von Kieselerde, wenn man die Auflösung von Fluorsilicium anwendet.

Wenn man diese zweite Auflösung mit Alkalien sättigt, so fällt keine Kieselerde nieder und das aufgelöste Fluorsilicium scheint in die Zusammensetzung der erhaltenen salinischen Substanz einzugehen. Die Verbindung von Fluorbor und von Stickstoffoxyd scheint am constantesten zu sein. Denn bei Erhitzung der Verbindungen der salpetrigen Säure entwickelt sich Sauerstoff. Das Zinnchlorid giebt mit dem Stickstoffoxyd ein krystallinisches Product, welches mit Leichtigkeit überdestillirt und sich durch Wasser zersetzt. Durch das Zinnchlorür und salpetrige Säure, salpetrige Salpetersäure und Salpetersäure wer-

Digitized by Google

den analoge Producte erhalten. Aber die Reaction des Zinnchlorids auf die Säuren erzeugt zugleich eine reichliche Entwickelung von Chlor und salpetriger Salpetersäure, und bei der Destillation bleibt Zinnoxyd zurück.

Die am meisten Sauerstoff enthaltenden Stickstoffverbindungen scheinen durch die Wärme auf den Zustand der Verbindung der Chlorüre mit Stickstoffoxyd zurückgeführt zu werden, welche unter den erwähnten Verbindungen die meiste Stabilität zeigt.

XXVIII.

Versuche, um die Existenz des milchsauren Harnstoffes in dem normalen Harne des Menschen nachzuweisen.

Von

CAP und HENRY.

(Journ. de Pharm. Juin 1841. p. 355.)

Wir wurden früher bei Untersuchung der chemischen Natur eines nicht normalen Harnes veranlasst, zu untersuchen, in welchem Zustande der Harnstoff im Harne des Menschen existire *). Aus dieser Untersuchung ergab sich, dass dieser Stoff sich darin nicht im freien Zustande vorfand, sondern in Verbindung mit der Milchsäure und vielleicht auch mit Phosphorsäure. Der auf directem Wege erhaltene natürliche milchsaure Harnstoff wurde mit dem verglichen, welcher aus der künstlichen Verbindung des Harnstoffes durch wasserhaltige Milchsäure oder aus der doppelten Zersetzung des milchsauren Kalkes durch oxalsauren Harnstoff entsteht. Die Identität schien uns vollständig, und indem wir uns auf die sehr grosse Flüchtigkeit des milchsauren Harnstoffes, auf seine bedeutende Löslichkeit und seine ausserordentlichen hygrometrischen Eigenschaften stützten, suchten wir die Schwierigkeiten zu erklären, die sich darbieten, um ohne Dazwischenkunft der Salpetersäure oder Oxalsäure den Harnstoff aus dem Harne direct abzuschei-

---

*) S. dies. Journ. XIV. 500.

den. Wir zeigten, dass der reine Harnstoff sich von seinem milchsauren Salze durch seine geringe Flüchtigkeit, so wie durch seine Unveränderlichkeit und Unzerfliesslichkeit an der freien Luft unterscheidet. Endlich unterscheidet sich, wie wir noch bemerkten, der milchsaure Harnstoff auch von den Ammoniaksalzen dadurch, dass die Salpetersäure ihm Harnstoff entzieht und dass gelöschter Kalk in der Kälte daraus nicht sogleich Ammoniakgas entwickelt.

Einige Zeit nach Bekanntmachung dieser Abhandlung zog Lecanu unsere Behauptungen *) in Zweifel und suchte zu beweisen, dass im normalen Harne der Harnstoff und die Milchsäure im freien Zustande vorkommen und unabhängig von einander existiren. Da wir Willens waren, uns davon zu überzeugen, ob wir uns durch unsere ersten Versuche hätten in Irrthum führen lassen, stellten wir neue Versuche an, durch die wir die Existenz des natürlichen milchsauren Harnstoffes nachweisen zu können glaubten. Folgendes sind die Thatsachen, auf die wir uns stützen.

Wenn man eine gewisse Menge von frischem normalem Menschenharn bei einer 120° C. nicht übersteigenden Wärme bis zu $^5/_6$ seines Volumens abdampft, so erhält man nach dem Erkalten eine klare bräunliche, sehr saure Flüssigkeit, die man sorgfältig filtriren muss, um einen schmuzig-weissen Absatz abzuscheiden, welcher sich während des Concentrirens bildet. Die Flüssigkeit wird von Neuem bei einer gelinden Wärme dem Abdampfen bis zur Sirupsconsistenz unterworfen, nachher im luftleeren Raume bei Anwesenheit von Körpern, welche das Wasser sehr begierig an sich ziehen, fast ganz trocken gemacht.

Der Rückstand dieser Operation wird in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und in der Kälte mit seinem 10fachen oder 12fachen Gewicht von einem Gemenge aus 2 Th. Schwefeläther und 1 Th. rectificirtem Weingeist zusammengebracht. Das Ganze wird oft geschüttelt und nach einigen Tagen giesst man die ätherische Flüssigkeit, welche eine Bernsteinfarbe angenommen hat, ab. Diese Flüssigkeit ist nach dem Filtriren sehr sauer. Man schüttelt sie in einer Flasche

*) S. dies. Journ. XXI. 3.

mit einem geringen Ueberschusse entweder von kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Zinkoxyd oder kohlensaurem Baryt, oder von doppelt-kohlensaurem Kali. Hierdurch entsteht ein deutliches Aufbrausen, und es bilden sich durch Sättigung der in dem Harne enthaltenen freien Milchsäure und freien Phosphorsäure die milchsauren und phosphorsauren Salze des Kalkes, Zinkoxyds, Baryts oder des Kali's.

Der ätherische flüssige Theil, von Neuem filtrirt und einer sehr gelinden Wärme ausgesetzt, giebt bald in beiden Fällen sehr schöne prismatische Krystalle von milchsaurem Harnstoff, welche den künstlich erhaltenen ganz ähnlich sind. Diese Krystalle sind sechsseitige lange durchsichtige Prismen von kühlendem Geschmack, die bei einer mässigen Wärme flüchtig sind und sich gänzlich zersetzen lassen, wenn man sie auf ein bis zum Rothglühen erhitztes Platinblech bringt. Sie sind sehr löslich in Alkohol, in Wasser, alkoholisirtem Aether, weniger aber in Schwefeläther. Sie ziehen leicht Feuchtigkeit an und zerfliessen vollständig zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei einer gelinden Erwärmung neue Krystalle giebt. Die Oxalsäure und Salpetersäure bewirken darin Niederschläge von krystallinischen perlmutterglänzenden Blättchen oder nadelförmigen Krystallen. Durch Kalkhydrat wird nicht sogleich Ammoniak daraus entwickelt, wie diess bei den Ammoniaksalzen geschieht. Um zu beweisen, dass sich darin die Milchsäure mit dem Harnstoffe in Verbindung befindet, stellten wir folgende Versuche an:

Nachdem wir eine gewisse Menge von diesen Krystallen, die wir durch die freiwillige Abdampfung der ätherischen weingeistigen Flüssigkeit erhalten hatten, in Fliesspapier auspressten, wurden sie in 3 gleiche Theile, *A*, *B*, *C*, getheilt.

A) Diese Krystalle wurden nach dem Auflösen in reinem Wasser mit einem Ueberschusse von Zinkhydrat, welches frisch bereitet und an der freien Luft getrocknet worden war, gelinde erwärmt. Das Gemenge wurde bei einer gehörig geleiteten Wärme bis zur Trockne abgedampft. Es wurde alsdann in der Wärme mit wasserhaltigem Schwefeläther behandelt, welcher den Harnstoff auflöste und ihn nach dem Abdampfen an der Luft in nicht hygrometrischen Krystallen gab. Der durch dieses Vehikel nicht angegriffene Rückstand wurde mit warmem destillirtem Wasser behandelt, filtrirt und im Sandbade abge-

Digitized by Google

dampft. Diese Operation gab weisse nadelförmige und zusammenziehende Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd.

B) Eine andere Portion der Krystalle wurde mit einer Barytauflösung behandelt, zur Trockne abgedampft und nach einander mit Schwefeläther und verdünntem Alkohol behandelt. Der Aether entzog den reinen Harnstoff und der Alkohol nahm trocknen milchsauren Baryt auf, der sehr löslich ist, sich in der Wärme zersetzt und die schwefelsauren Salze nach Art der Barytsalze u. s. w. fällt.

C) Endlich wurde zu dem dritten Theile derselben Krystalle, der in einer geringen Menge Wasser aufgelöst war, reine Oxalsäure zugesetzt, bis der krystallinische Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff aufhörte. Es wurde sorgfältig bis zur Trockne abgedampft und das Product der Wirkung des Aethers unterworfen, der mit $^1/_5$ von rectificirtem Weingeist gemengt war. Die mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kalk behandelte Flüssigkeit wurde in der Kälte mit Alkohol von 40° zusammengelassen. Wir liessen nachher warmes destillirtes Wasser auf den nicht aufgelösten Rückstand reagiren, und nach dem Filtriren wurde das Abdampfen mit der grössten Sorgfalt vorgenommen. Das Product dieser letztern Operation war ein lösliches Salz, das allmählig krystallisirte und alle bekannten Charaktere des milchsauren Kalkes zeigte *).

Aus diesen vorhergehenden Versuchen geht offenbar hervor, dass man, nachdem von dem abgedampften Harne die mikrokosmischen Salze abgeschieden und die im Ueberschusse vorhandene Milchsäure sowohl als Phosphorsäure gesättigt worden sind, durch Anwendung von alkoholisirtem Aether ein krystallinisches Product erhält, worin Lecanu die Anwesenheit der Milchsäure und des Harnstoffes erkannte, dass Form und Eigenschaften dieser Krystalle sehr verschieden von denen des reinen Harnstoffes sind, und dass sie in Allem denen ähnlich sind, welche man durch die directe Wirkung der Milchsäure und des Harnstoffes erhält, dass endlich die Hydrate des Zinkoxyds, des

*) Wenn man hier die Oxalsäure durch Salpetersäure im Ueberschusse ersetzt, so erhält man statt milchsauren Kalkes oxalsauren Kalk, weil die Salpetersäure in diesem Falle die Milchsäure in Oxalsäure umwandelt.

Digitized by Google

Baryts, des Kalkes und der Oxalsäure in der Auflösung dieser Krystalle milchsaure Salze des Zinkoxyds, Baryts und Kalkes erzeugen und davon den Harnstoff im freien Zustande oder kleesauren Harnstoff abscheiden, während die Milchsäure frei wird. Wir sehen daher nicht ein, wie man die Existenz der Verbindung dieser beiden Stoffe besser beweisen und durch welche bessere Beweisgründe man dieselbe bestreiten könnte. Wir wollen aber untersuchen, ob nicht einige Eigenthümlichkeiten Lecanu bei den Versuchen in Irrthum geführt haben, durch die er einen Grund zu haben glaubt, diese Verbindung in Zweifel zu ziehen.

Wenn man reine Krystalle von natürlichem milchsaurem Harnstoff auflöst und sie an der freien Luft im Sandbade abdampft, so erhält man als Rückstand ein krystallisirtes Salz, das, einige Stunden der feuchten Luft ausgesetzt, blos zum Theil zerfliesst. Wird dieses Salz auf ein Stück Fliesspapier gebracht, so wird der flüssige saure Theil von dem Papiere absorbirt und es bleibt ein weisses nadelförmiges Product zurück, welches Harnstoff und ein Salz mit Ammoniak als Basis enthält.

Wenn man, ehe die Auflösung der Krystalle des natürlichen milchsauren Harnstoffes abgedampft wird, ein wenig Ammoniak zusetzt, so findet man nach dem Concentriren ein Product, welches nur zum Theil zerfliesslich ist, dessen flüssiger Theil Zeichen von saurer Beschaffenheit giebt und dessen fester Theil Ammoniak und Harnstoff enthält.

Vermuthlich ist diess ein Umstand von der Art, welcher Lecanu reinen Harnstoff neben dem Ammoniaksalze in dem Producte gab, worin er den milchsauren Harnstoff suchte, nachdem er es in Fliesspapier ausgepresst hatte. Während des Concentrirens an der freien Luft hat der natürliche milchsaure Harnstoff ohne Zweifel eine theilweise Zersetzung erlitten, und es hat sich ein wenig Ammoniak gebildet, welches einen Theil Harnstoff abgeschieden hat. Wenn man aber die mit natürlichem milchsaurem Harnstoff beladenen ätherischen Flüssigkeiten, wie wir es zuvor angegeben haben, an der Luft oder im luftleeren Raume freiwillig abdampfen lässt, so wird man sich überzeugen, dass die Zersetzung dieses Salzes nicht stattfindet und dass seine Existenz in dem normalen Harne nicht im Ernste bestritten werden kann.

Digitized by Google

XXIX.

Ueber das krystallisirte und das flüssige Cedernöl.

Von

PHILIPP WALTER.

(Ann. de Chim. et de Phys. Avril 1841. p. 498.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Abhandlung über das krystallisirte Pfeffermünzöl herausgegeben, in der ich bewiesen habe, dass dieses Oel nicht in die so zahlreiche Gruppe der Alkohole eingereiht werden kann, deren Typus der gewöhnliche Alkohol ist, sondern dass er in eine Gruppe von Körpern gehört, die dem gewöhnlichen Campher analog sind. Das so eben von mir untersuchte Cedernöl gehört ohne Widerspruch zu demselben Typus wie das feste krystallisirte Pfeffermünzöl, obwohl sich seine Zusammensetzung der des Aethals nähert.

Das rohe feste Cedernöl, wie ich es mir verschafft habe, bildet eine weiche krystallinische weisse, durch den Farbstoff des Holzes der virginischen Ceder etwas roth gefärbte Masse. Der Destillation im Oelbade unterworfen, fängt es zwischen 100 und 150°C. zu sieden an, aber das bei der Destillation übergehende Product ist nur mit etwas festem Oel beladenes Wasser. Nachdem das rohe Oel vom Wasser befreit ist, wird es bei 27° C. fest. Im Augenblicke der Erstarrung stieg das Thermometer plötzlich bis auf 32° C. Von Neuem im Oelbade erhitzt, begann das Sieden bei 275° C. wieder. Das Erhitzen im Oelbade wurde bis zu 292° C. fortgesetzt. Der grössere Theil der Substanz ging bei 282° C. über. Die aus dem Oelbade entfernte Retorte wurde an freies Feuer gebracht und die Destillation fortgesetzt, wobei das in die siedende Masse gebrachte Thermometer 300° C. anzeigte. Der in der Retorte bleibende Rückstand war sehr dickflüssig. Er war stark braun gefärbt und bestand aus Holztrümmern, Farbstoff und aus Oel, das sich bei dieser hohen Temperatur verändert hatte.

Das durch Destillation erhaltene Product, welches aus einer krystallinischen Substanz, so wie aus einer strohgelb gefärbten flüssigen Substanz bestand, wurde zwischen Leinwand ausgepresst. Dadurch wurde das feste Oel von dem flüssigen

Digitized by Google

grossentheils abgeschieden. Die feste Masse wurde hierauf mehrere Male in gewöhnlichem Alkohol aufgelöst, welcher das flüssige Oel weit leichter als das feste auflöst. Das flüssige Oel bleibt in der Mutterlauge zurück, und nach mehreren Krystallisationen kann man sich das feste Cedernöl vollkommen rein verschaffen.

Das feste Cedernöl ist im geschmolzenen Zustande eine krystallinische Masse von merkwürdiger Schönheit und merkwürdigem Glanze. Sein Geruch ist aromatisch, eigenthümlich und erinnert an den Geruch der Bleistiften von Conté. Sein Geschmack ist nicht sehr bestimmt. Es schmilzt bei 74°C. Im Augenblicke der Erstarrung will es aus dem Gefässe austreten, worin es geschmolzen wird, zeigt aber nachher eine ebene krystallinische Oberfläche. Sein Siedepunct ist bei 282°C. Es löst sich sehr wenig in Wasser, sehr in Alkohol auf, woraus es beim Erkalten in seidenglänzenden krystallinischen Nadeln niederfällt. Folgendes sind die Resultate einer Analyse unter mehreren anderen, denen ich diese Substanz unterwarf.

0,2 Substanz gaben 0,591 Kohlensäure und 0,204 Wasser, welches in 100 Th. ausmacht:

Kohlenstoff	81,76
Wasserstoff	11,32
Sauerstoff	6,92
	100,00.

Die Dichtigkeit des Cedernöles wurde in dem Laboratorium von Dumas und in seiner Gegenwart im Metallbade bestimmt. Folgendes sind die Resultate dieses Versuches:

Luftdruck	0,75
Temperatur der Luft	10°C.
Gewichtsüberschuss des mit Dampf angefüllten Ballons über den mit Luft angefüllten	0,516 Gr.
wirkliche Temperatur des Bades	338°C.
Rauminhalt des Ballons	144 Cb. C.
zurückbleibende Luft	0°
gefundene Dichtigkeit des Dampfes	8,4.

Die am besten mit der Analyse und der gefundenen Dichtigkeit des Dampfes übereinstimmende rationelle Formel ist folgende:

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2448	82,3	81,76
H_{52}	= 325	10,9	11,32
O_2	= 200	6,8	6,92.

Die nach dieser Formel berechnete Dichtigkeit des Dampfes ist:

$$\begin{aligned} C_{32} &= 26,9 \\ H_{52} &= 3,5 \\ O_2 &= 2,2 \\ \hline & \frac{32,6}{4} = 8,1. \end{aligned}$$

Das krystallisirte Cedernöl kann daher nach der Analogie dargestellt werden durch die Formel:

$$C_{32}H_{48}+H_4O_2.$$

Der geringe Unterschied, welcher zwischen der gefundenen und der berechneten Dichtigkeit besteht, kann entweder aus einer geringen Veränderung der Substanz entstehen, die man bei einer so hohen Temperatur unmöglich vermeiden kann, oder vielleicht aus dem Gebrauche des alten Coëfficienten für die Ausdehnung der Gase bei der Rechnung, der, wenn er zu hoch angenommen wird, auch die Dichtigkeit des Dampfes höher macht.

Uebrigens zeigt das feste Cedernöl die den organischen Körpern gewöhnlichste Art der Condensirung. 1 Aeq. enthält 4 Vol. Dampf.

Cedren.

Es war ganz natürlich, dass ich von dem festen Cedernöl das Radical abzuscheiden suchte, einen Kohlenwasserstoff, welcher mit 2 At. Wasser verbunden ist. Es gelang mir vollkommen, dasselbe abzuscheiden, indem ich in einer Retorte das geschmolzene feste Oel mit wasserfreier Phosphorsäure behandelte, wobei ich die letztere in kleinen Portionen zusetzte, um eine allzu grosse Steigerung der Temperatur zu vermeiden, die, ungeachtet dieser Vorsichtsmaassregel, doch noch sehr beträchtlich wird. Die Phosphorsäure färbt sich schwarz und wandelt sich in eine dickflüssige Masse um, während ein gelb gefärbter flüssiger Körper obenauf steht, welcher durch Destillation davon abgeschieden wird. Dieser ölige Körper, von Neuem mit Phosphorsäure behandelt, noch 1- oder 2mal, bis

Digitized by Google

sich die Phosphorsäure nicht mehr färbt, zeigt sich als eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher dem des krystallisirten Cedernöles durchaus nicht gleicht. Sie hat anfangs nur einen geringen Geschmack. Bald aber entwickelt sich derselbe und wird dauernd und pfefferartig. Sie siedet bei 248°C. Ihr spec. Gew. ist bei 14°C. 0,984. Ihre Analyse gab mir folgende Resultate.

0,215 Substanz gaben 0,691 Kohlensäure und 0,222 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	88,9
Wasserstoff	11,4.

Andere Analysen stimmen völlig mit der eben angeführten überein, und die Zusammensetzung dieses Körpers kann durch folgende Formel dargestellt werden:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2448,64	89,0	88,9
H_{48}	= 300,00	11,0	11,4.

Ich bestimmte die Dichtigkeit des Cedrens in dem Laboratorium von Dumas im Metallbade. Der Rückstand des Ballons wurde etwas braun. Der Unterschied, welchen man zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultate bemerkt, kann theils der Veränderung, welche die einer so hohen Temperatur ausgesetzte Substanz erleidet, theils vielleicht der Anwesenheit von Spuren krystallisirten Oeles zugeschrieben werden, so wie endlich dem bei der Berechnung zu hoch angenommenen Coëfficienten, was Alles dazu beiträgt, die gefundene Dichtigkeit zu erhöhen.

Folgendes sind die Resultate dieses Versuches:

Luftdruck	0,753
Temperatur der Luft	12°C.
Gewichtsüberschuss des mit Dampf angefüllten Ballons über den mit Luft angefüllten	0,61 Gr.
wirkliche Temperatur des Bades	277°C.
Rauminhalt des Ballons	160 Cb. C.
zurückbleibende Luft	0°
gefundene Dichtigkeit	7,9.

Bei Berechnung der Dichtigkeit des Cedrens nach der Formel $C_{32}H_{48}$ findet man:

Digitized by Google

$$C_{32} = 26{,}9$$
$$H_{48} = 3{,}2$$
$$\frac{30{,}1}{4} = 7{,}5.$$

Das Cedren besitzt daher diejenige Art der Condensirung, welche bei den organischen Körpern am gewöhnlichsten ist. 1 Aeq. enthält 4 Vol. Dampf. Das Cedren zeigt übrigens eine merkwürdige Eigenthümlichkeit, welche mit der allgemein angenommenen Meinung im Widerspruche sich befindet und die ohne Zweifel mit der Gruppirung seiner Molecüle in innigem Verhältnisse steht. Bis jetzt hat man die Beobachtung gemacht, dass von zwei Körpern, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten Kohlenstoff und eine verschiedene Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff haben, derjenige, welcher den meisten Wasserstoff hat, einen nicht so hohen Siedepunct zeigt, als der, welcher am wenigsten Wasserstoff hat. Vergleicht man die Siedepuncte des Cedrens und des Cetens, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten des Kohlenstoffes haben, so sieht man, dass das Cedren, welches bei geringerem Wasserstoffgehalte flüchtiger ist, bei 248°C. siedet, während das an Wasserstoff reichere Ceten nicht so flüchtig ist und bei 275°C. siedet.

Ich stellte einen Versuch mit der Wirkung der gewöhnlichen Schwefelsäure auf das krystallisirte Cedernöl an, ich fand aber bei dieser Wirkung keinen Grund, das Dasein einer Cedrinschwefelsäure anzunehmen. Das Oel verhält sich gegen die Schwefelsäure auf eine dem festen Pfeffermünzöl analoge Weise. Die angewandte Säure färbt sich stark, und auf ihrer Oberfläche zeigt sich ein flüssigerer Körper von Bernsteinfarbe. Die saure Flüssigkeit erzeugte beim Sättigen durch verschiedene Basen keine Salze. Ich behalte mir vor, das Studium dieser Säure zu vervollständigen, indem ich den flüssigern Körper nach den unerlässlichen Reinigungen der Elementaranalyse und der Wirkung einiger starken chemischen Agentien unterwerfen will.

Die Wirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Cedernöl gleicht der, welche dieser Körper auf das Pfeffermünzöl äussert. Man erhält einen Körper von einem eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher schwer zu reinigen ist. Ich werde ihn einer genauern Untersuchung unterwerfen.

Beim Schlusse dieser Abhandlung kann ich einige mit dem

Digitized by Google

flüssigen Cedernöl angestellte Versuche nicht mit Stillschweigen übergehen. Ich erhielt dieses Oel dadurch, dass ich es durch Pressen von dem festen Oele abschied. Ich unterwarf dieses flüssige Oel mehreren gehörig geleiteten Destillationen, wobei ich nur die bei der Destillation zuerst übergehenden Portionen sammelte. Die in der Retorte zurückbleibenden letzten Portionen waren mehr oder weniger mit festem Oele beladen. Ich erhielt endlich eine Flüssigkeit, welche zwischen 264 und 268°C. siedet und welche bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,208 Substanz gaben 0,688 Kohlensäure und 0,213 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	88,86
Wasserstoff	11,30.

Diess ist daher dieselbe Zusammensetzung wie die des künstlichen Cedrens, welches ich durch Behandlung des festen Oeles mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten habe. Das flüssige Cedernöl hat einen angenehmern Geruch als das Cedren. Sein spec. Gew. ist bei 14,5° C. 0,98, dasselbe, wie das des Cedrens. Sein Siedepunct ist etwas höher als der des künstlichen Cedrens, wahrscheinlich ist es aber sehr schwierig, wo nicht ganz unmöglich, es durch blosse Destillation gänzlich von dem festen Oele zu befreien. Offenbar ist das vergleichende Studium dieser beiden Körper von dem höchsten Interesse für die Wissenschaft.

XXX.

Ueber einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl.

Von

THOMAS GEORGE TILLEY.

(Philosophical magazine, June 1841. p. 417.)

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten Säuren ist ein Gegenstand, der neuerlich von Laurent *) und Bromeis **) untersucht wurde, und da die interessanten Re-

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. XVI.*

**) Annalen der Pharm. Bd. XXXV. S. 86.

sultate, welche sie erhielten, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand lenkten, so veranlasste auch mich des Hrn. Prof. Liebig's Aufmunterung, in seinem Laboratorium die Producte der Oxydation des Oeles aus *Ricinus communis* zu untersuchen, welches in einem so bemerkenswerthen Grade von den anderen fetten Oelen sich unterscheidet.

Ein Theil dieses Oeles wurde mit seinem doppelten Gewicht Salpetersäure vermischt, die mit gleicher Menge Wasser verdünnt war, und so wurde es einer gelinden Hitze in einer Retorte ausgesetzt. Die übergegangenen Theile wurden aufgefangen. Nach kurzer Zeit wurde die Einwirkung sehr heftig und es wurde Gas in solcher Menge entwickelt, dass es den Inhalt der Retorte mit Gewalt durch den Hals schob. Die Retorte muss dann vom Feuer genommen werden und die Einwirkung besänftigt sich allmählig. Wieder auf's Feuer gesetzt und durch ein Sandbad geschützt, ist die Einwirkung nicht so heftig. In der Vorlage findet man Salpetersäure, Wasser und eine besondere flüchtige ölige Säure, welche neue Verbindung den Gegenstand der folgenden Blätter ausmachen soll.

Vermischt man die fettige Substanz, die in der Retorte zurückbleibt, mit Wasser und destillirt sie, so erhält man noch eine neue Quantität der Säure. Sie muss von der flüssigen Säure, auf welcher sie schwimmt, getrennt, mit Wasser gemischt und von Neuem destillirt werden, und dieses Verfahren muss mehrmalige Wiederholung finden. Darnach muss sie getrocknet werden, indem sie über geschmolzener Phosphorsäure steht, denn Chlorcalcium ist deshalb zu diesem Zwecke nicht geeignet, weil es ein wenig von dieser Säure auflöst.

Die auf diese Weise gewonnene Säure ist vollkommen farblos und durchscheinend, hat einen angenehm aromatischen Geruch und einen süssen reizenden Geschmack. Sie ist ein wenig löslich in Wasser, indem sie dieser Flüssigkeit ihren besondern Geruch mittheilt. Sie ist löslich in Salpetersäure, Alkohol und Aether. Erhitzt man sie zu einer Temperatur von 148° C., so beginnt sie zu sieden und ein kleiner Theil destillirt über; erhält man sie aber einige Zeit auf dieser Temperatur, so wird sie schwarz, zersetzt sich und giebt empyreumatische Producte, so dass sie allein nicht destillirt werden kann. Sie brennt mit einer klaren Flamme, welche wenig Rauch giebt;

Digitized by Google

fest wird sie nicht, auch wenn man sie bis —17° abkühlt. Diesem Körper habe ich den Namen *Oenanthylsäure (oenanthylic acid)* gegeben, aus Gründen, die an einer andern Stelle beigebracht werden sollen. Ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wurde die Säure mit Kupferoxyd verbrannt.

1) 0,3305 Substanz gaben 0,7810 Kohlensäure und 0,3330 Wasser.

2) 0,4295 Substanz gaben 0,9905 Kohlensäure und 0,4009 Wasser.

Diess liefert in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	65,34	65,33
Wasserstoff	10,83	10,60
Sauerstoff	23,83	24,07
	100,00	100,00.

Oenanthyläther. Dieser Aether bildet sich, wenn man die Säure in starkem Alkohol auflöst und einen Strom von Chlorwasserstoffsäure durch die Lösung treibt. Dann fügt man zu dem Gemisch kohlensaures Kali hinzu, um alle freie Säure zu neutralisiren, und destillirt. Der Aether geht in die Vorlage über und kann von allem Alkohol, den er noch enthalten könnte, durch Behandlung mit Wasser befreit werden. Zuletzt muss er über Calciumchlorid in einem Strome von kohlensaurem Gas destillirt werden, da er durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei der Temperatur seines Siedepunctes zersetzt wird. Der so gewonnene Oenanthyläther ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, und hat einen besonders angenehmen Geruch, nicht unähnlich dem von Nitrobenzid. Er hat einen süssen, etwas stechenden Geschmack, der ein unangenehmes Gefühl auf dem Gaumen zurücklässt. Er ist löslich in Aether und Alkohol und brennt mit einer klaren blauen Flamme, welche gar keinen Rauch entwickelt. Fest wird er bei der Temperatur, welche durch die Mischung von Schnee und Salz entsteht, und ist dann krystallinisch.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,2195 Substanz 0,5485 Kohlensäure und 0,3195 Wasser, was auf 100 Theile macht:

Kohle	68,57
Wasserstoff	11,57
Sauerstoff	19,86
	100,00

und auf folgende Zusammensetzung hinleitet:

Digitized by Google

			Procent.
18 At. C	=	1375,80	68,71
18 - H	=	224,63	11,22
4 - O	=	400,00	20,07
		2000,43	100,00.

Nimmt man nun an, dieser Aether sei zusammengesetzt aus 1 At. Aethyloxyd und 1 At. wasserfreier Säure, so haben wir für letztere die Zusammensetzung:

$$C_{14} H_{26} O_3,$$

und fügt man dazu 1 At. Wasser, um das Hydrat zu bilden, so haben wir in 100 Theilen:

14 At. Kohle	=	1070,09	65,05
28 - Wasserstoff	=	174,71	10,62
4 - Sauerstoff	=	400,00	24,33
		1644,80	100,00,

welches berechnete Resultat mit den oben durch den ausgeführten Versuch erhaltenen Zahlen übereinstimmt.

Oenanthylsaures Silberoxyd. Diess Salz kann man leicht bereiten, wenn man eine neutrale ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd fällt; es fällt in Gestalt eines weissen flockigen Pulvers.

1) 0,7165 Gr. dieses Salzes gaben 0,3265 Silber, welches 0,3509 Th. Silberoxyd entspricht; diess giebt procentisch:

Silberoxyd	48,89
Oenanthylsäure	51,11
	100,00,

wonach das Atomgewicht der Säure auf 1517,0 kommt, während das berechnete Resultat 1532,33 war. Bei der Verbrennung des Salzes mit Kupferoxyd, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, gaben 0,7350 Theile 0,9360 Kohlensäure und 0,3675 Wasser.

2) 0,8785 Gr. gaben 1,1300 Kohlensäure und 0,4505 Wasser. Diess liefert in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	35,29	35,56
Wasserstoff	5,55	5,68
Sauerstoff	10,27	9,78
Silberoxyd	48,89	48,98
	100,00	100,00

und führt zu folgender theoretischer Zusammensetzung:

Digitized by Google

			Procent.
14 At.	Kohle	1070,090	35,86
26 -	Wasserstoff	162,233	5,43
3 -	Sauerstoff	300,000	10,07
1 -	Silberoxyd	1451,611	48,64
	Atomgew.	2983,934	100,00.

Die Formel für diess Salz ist also:

$$C_{14} H_{26} O_3 + Ag O.$$

Oenanthylsaurer Baryt. Dieses Salz bildet sich, wenn man kohlensauren Baryt mit einer alkoholischen Lösung von Oenanthylsäure kocht, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt. Die Lösung muss filtrirt werden, so lange sie noch heiss ist, und beim Abkühlen setzt sich das Salz in schönen perlenglänzenden Blättern ab, welche in Aether nicht, wohl aber in Alkohol und Wasser auflöslich sind.

0,3520 dieses Salzes gaben 0,1735 kohlensauren Baryt oder 0,1346 Baryt, so dass das hieraus berechnete Atomgew. der Säure 1545,54 ist. Es giebt in 100 Theilen:

38,23 Baryumoxyd,
61,77 Oenanthylsäure,
100,00.

I. 0,4395 desselben Salzes, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6645 Kohlensäure und 0,2740 Wasser.

II. 0,3460 Salz gaben 0,5200 Kohlensäure und 0,2190 Wasser.

Fügt man zu dem Kohlenstoffe noch den Theil, der als Kohlensäure in Verbindung mit dem Baryt in der Verbrennungsröhre zurückbleibt, so erhalten wir in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	44,84	44,58
Wasserstoff	6,91	6,87
Sauerstoff	10,02	10,32
Baryt	38,23	38,23
	100,00	100,00,

was folgende theoretische Zahlen giebt:

			Procent.
14 At.	Kohlenstoff	1070,09	42,98
26 -	Wasserstoff	162,23	6,51
3 -	Sauerstoff	300,00	12,07
1 -	Baryumoxyd	956,88	38,44
		2489,20	100,00.

Aus den vorhergehenden Zahlen ersieht man, dass ein Ueberschuss von Kohle gefunden wurde, aber diess kann man der hohen Temperatur zuschreiben, die erforderlich war, um die letzten Kohlentheilchen zu verbrennen, wodurch etwas von der Kohlensäure aus dem kohlensauren Baryt in der Verbrennungsröhre ausgetrieben worden sein mag.

Die Formel für dieses Salz ist 1 At. Oenanthylsäure und 1 At. Baryumoxyd, oder $C_{14}H_{26}O_3 + BaO$.

Oenanthylsaures Kali erhält man, wenn man das Carbonat dieses Alkali's mit Oenanthylsäure sättigt; es krystallisirt nicht, nimmt aber beim Abdampfen die Gestalt einer dicken durchscheinenden Gallerte an.

Das Kupfersalz krystallisirt in schönen Nadeln von reicher grüner Farbe, löslich in Wasser und auch ein wenig in Alkohol.

Der önanthylsaure Strontian erscheint in Gestalt von hellglänzenden Schuppen, sehr ähnlich dem entsprechenden Barytsalze.

Es lässt sich aus den gegebenen Analysen auf einmal übersehen, dass die Zusammensetzung der wasserfreien Oenanthylsäure $C_{14}H_{26}O_3$ ist, und als solche tritt sie in folgende Verbindungen:

Oenanthylat von	Wasser	$C_{14}H_{26}O_3 + H_2O$
—	— Aethyloxyd	$C_{14}H_{26}O_3 + C_4H_{10}O$
—	— Baryum	$C_{14}H_{26}O_3 + BaO$
—	— Silber	$C_{14}H_{26}O_3 + AgO$.

Nun wurde vor einiger Zeit entdeckt, dass der Wein seinen besondern Geschmack einer eigenthümlichen, mit Aethyloxyd verbundenen Säure verdanke. Dieser Säure gaben ihre Entdecker, Liebig und Pelouze, den Namen *Oenanthsäure*. Dieselbe hat folgende Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{26}O_2 + \text{aq.}$$

Die Analogie zwischen dieser Säure und der beschriebenen fällt augenblicklich auf, und die Zusammensetzung der beiden Säuren könnte uns zu der Annahme führen, dass sie Oxyde desselben Radicals seien, welches vorläufig betrachtet werden kann, als bestände es aus $C_{14}H_{26}$, während die beiden Säuren respective

$$R + 2O$$
$$R + 3O \text{ sind.}$$

Aus diesen Gründen habe ich dem höhern Oxyd den Na-

men Oenanthylsäure gegeben und schlage für Liebig's und Pelouze's niedrigeres Oxyd den Namen *önanthylige Säure* vor.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Oenanthylsäure mit Laurent's Azoleïnsäure *) identisch ist, aber er erhielt sie nicht im Zustande der Reinheit. Destillirt man das önanthylsaure Silberoxyd, so geht in die Vorlage ein Oel und ein fester Körper über, deren keiner eine saure Eigenschaft besitzt. Der feste Körper ist löslich in heissem Alkohol, und lässt man die Lösung erkalten, so krystallisirt er in schönen Nadeln.

Korksäure ist ein anderes Product der Oxydation dieses Oeles; sie bleibt in der Retorte mit Oxalsäure vermengt zurück und kann gereinigt werden durch wiederholtes Krystallisiren und Kochen mit Salpetersäure.

So erhalten und bei 100° getrocknet, gaben 0,2710 Substanz 0,5490 Kohlensäure und 0,1990 Wasser, oder in 100 Th.:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	55,97	8	55,64
Wasserstoff	8,15	14	8,03
Sauerstoff	35,78	4	36,33
	100,00		100,00,

und diess giebt die Formel $C_8 H_{12} O_3 + aq$.

Die anderen von Laurent gefundenen Säuren scheinen sich nicht gebildet zu haben, doch ist diess nicht mit entschiedener Bestimmtheit ausgesprochen, weil die Untersuchung nicht fortgesetzt wurde. Eine Spur von Lipinsäure kann man jedoch erhalten, wenn man die aus der Korksäure gepressten flüssigen Theile abdampft.

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI. p. 172.*

Digitized by Google

XXXI.

Ueber das Verhalten des metallischen Kupfers zu einigen Metalllösungen.

Von

H. REINSCH.

Als ich neulich ein Kupferblech mit käuflicher Salzsäure in Berührung gebracht hatte, war dieses nach kurzer Zeit mit einer metallischen, Eisen ähnlichen Haut überzogen worden; das überzogene Kupfer verhielt sich gegen Salpetersäure einige Minuten indifferent, löste sich aber nach und nach in derselben wie gewöhnliches Kupfer auf. Durch Schwefelwasserstoff erkannte ich, dass die angewandte Salzsäure eine bedeutende Menge Arsenik aufgelöst enthielt; 500 Th. derselben gaben 1,7 Schwefelarsenik ($As_2 S_5$) = 0,821 metallischen Arseniks. Durch Kochen der Salzsäure mit metallischem Kupfer nach der Methode von Fuchs erhielt ich einen Kupferverlust, der 0,9 Arsenik entsprach, also etwas bedeutender war als der durch Schwefelwasserstoff angezeigte Arsenikgehalt, was daher rühren mag, dass die Salzsäure zugleich eine Spur Eisen enthielt; jede Unze dieser Säure enthielt demnach fast 1 Gr. arsenige Säure.

Dieses Verhalten des Kupfers schien mir interessant, um vielleicht dadurch auf eine einfachere Weise das Arsenik in Flüssigkeiten zu entdecken und abzuscheiden, zumal die Marsh'sche Methode zur Auffindung dieses Metalles, vorzüglich durch die Versuche von Flandin und Danger *), in den Hintergrund getreten ist, denn es ist durch diese erwiesen, dass sich bei der Entbindung des Wasserstoffgases auch eigenthümliche kohlenschweflige Verbindungen bilden, die nicht allein dem Wasserstoffgas den Geruch des Arseniks mittheilen, sondern auch die charakteristischen Arsenikflecken auf Porcellan bei Verbrennung des Gases bilden und sich gegen Schwefelwasserstoff und Silbernitrat genau wie Arsenik verhalten.

In der That haben mir auch meine Versuche ein Resultat gegeben, das kaum etwas zu wünschen übrig lässt und die Marsh'sche Methode selbst in der Empfindlichkeit noch über-

*) *l'Institut No. 366. 1840. u. No. 368. 1841.*

Digitized by Google

trifft. Ich stellte die Versuche mit Salzsäure von verschiedener Concentration an. Die Kupferbleche werden am besten mit reiner Salpetersäure bestrichen, mit Wasser abgewaschen und mit Löschpapier gerieben, um sie von allem anhängenden Oxyd zu befreien und sie für die Einwirkung der Säure empfindlicher zu machen.

Ein Unzengläschen wurde mit arsenikhaltiger Salzsäure von 1,1724 spec. Gew. (25° B.) gefüllt und in dieses ein gereinigtes Kupferblech eingestellt, hierauf aber mit einem Stöpsel verschlossen und einer 12stündigen Ruhe überlassen. Nach Verfluss dieser Zeit hatte das Kupfer kaum seine Farbe verändert und es schien sich noch keine Spur Arsenik niedergeschlagen zu haben, aber nach mehreren Tagen hatte das Blech an der untern und obern Stelle eine bräunliche Farbe angenommen; erst nach mehreren Wochen war es mit einer rein metallisch glänzenden Arsenikhaut überzogen worden. Es ergiebt sich daraus, dass das Arsenik aus concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und abgeschlossener Luft nur sehr langsam gefällt werde. Anders verhält sich dieses mit verdünnter Salzsäure, denn wenn die oben angewandte Säure mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden war, so schlug sich nach Verfluss mehrerer Stunden schon viel Arsenik nieder, welches noch mehr befördert wird, wenn die Mischung dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird. Die Ausscheidung des Arseniks geht aber schnell von Statten in concentrirter wie in verdünnter Salzsäure, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Dabei bedeckt sich das Kupfer im Anfange mit einer grauen, metallisch glänzenden Haut, welche aber, je nach dem grössern Gehalt des Arseniks, bei der Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit, in's Schwarze übergeht und sich zuletzt in Gestalt schwarzer Schuppen abblättert. Um die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers auf das Arsenik kennen zu lernen, wurde eine 1000fache Auflösung von arseniger Säure in reiner Salzsäure bereitet und diese mit Wasser verdünnt, jeder Verdünnung aber wieder $\frac{1}{3}$ reine Salzsäure zugefügt.

Die Reaction erfolgt stets, sobald die Flüssigkeit heiss wird, und das Kupfer überzieht sich mit der metallischen Haut; dieses findet statt bei einer 10—100,000fachen Lösung, wobei das Kupfer in ein Eisenstäbchen umgewandelt zu werden scheint. Er-

Digitized by Google

hitzt man die Flüssigkeit noch länger zum Kochen, so wird der Metallbeschlag schwarz, unter diesem sitzt aber gewöhnlich noch ein glänzender metallischer Arseniküberzug; bei einer 200,000 fachen Auflösung wird das Kupfer noch ganz deutlich mit Arsenik überzogen, jedoch geschieht dieses erst nach Verlauf einer Viertelstunde. Die Reactionsgrenze scheint zwischen 250—300,000 facher Verdünnung zu liegen. Diese Reaction übertrifft also alle bisher bekannten weit an Bestimmtheit und Genauigkeit und lässt sich auch viel leichter ausführen. Denn so wird nach Harting *) das Arsenik bei einer 30,000fachen Verdünnung durch Schwefelwasserstoff gefällt; ich habe früher **) nachgewiesen, dass das Arsenik aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung noch bei 90,000 facher Verdünnung gefällt werde; aber abgesehen von der Unbestimmtheit des Präcipitats, da es auch ähnliche durch Schwefelwasserstoff fällbare organische Substanzen giebt, so ist die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers immer noch doppelt so gross und kann zu keinem Irrthum Anlass geben.

Löst man arsenige Säure in Wasser auf und bringt in diese Lösung ein Kupferblech, so wird es nicht mit Arsenik bedeckt, wenn man es auch einige Zeit kocht; lässt man aber nur wenige Tropfen Salzsäure an dem Kupferbleche hinablaufen, so nimmt es sogleich ein eisenartiges Ansehen an. Dass man sich dieser Methode zur quantitativen Bestimmung des Arseniks bedienen kann, brauche ich wohl kaum zu bemerken; denn kocht man das Kupfer längere Zeit mit der arsenikhaltigen Flüssigkeit, so löst sich dasselbe grossentheils vom Kupfer ab, es kann aus dem Verluste des Kupfers das Arsenik leicht bestimmt werden. Aus der Salzsäure lässt sich das Arsenik vollkommen entfernen, es ist jedoch nöthig, nachdem die Säure einige Zeit mit dem Kupfer gewärmt worden ist, ein frisches Kupferblech zur Prüfung hineinzubringen, so dass diese nach der Filtration durch ein doppeltes Filter auch keine Spur von Arsenik im Wasserstoffapparate giebt, dagegen ist sie natürlich kupferhaltig geworden. Man kann dieses Verfahren auch mit Vortheil auf die

*) Dies. Journ. XXII. 49.

**) Ebend. XIII. 134.

Digitized by Google

Marsh'sche Methode übertragen. Nachdem nämlich das Arsenik auf das Kupfer gefällt worden ist, so wird die Flüssigkeit abgegossen, das Kupfer behutsam abgespült und mit wenig Salpetersäure übergossen, worin sich der Arseniküberzug löst; sobald das Kupfer blank erscheint, wird die Lösung abgegossen und das Kupfer nochmals mit salpetersäurehaltigem Wasser abgespült; die Lösung wird hierauf im Wasserstoffapparate mit Zink und verdünnter Salzsäure behandelt; nimmt man zu concentrirte Salzsäure, so entsteht durch die Mitwirkung des sich zugleich metallisch abscheidenden Kupfers eine so stürmische Gasentwickelung, dass dadurch der Apparat zertrümmert werden kann. Es schien mir einfacher, das mit Arsenik überzogene Kupfer unmittelbar in den Apparat zu bringen, allein das entweichende Gas war dabei so wenig arsenhaltig, dass es bei der Verbrennung nur unbedeutende Arsenflecken bildete. Ein zweites Verfahren, um das Arsenik von dem Kupfer zu trennen, besteht darin, dass man die mit Arsenik überzogenen Kupferstreifen in eine unten zugeschmolzene, enge und etwas lange Glasröhre bringt und diese zum Glühen erhitzt; es sublimirt sich arsenige Säure in glänzenden Kryställchen, während metallisches Kupfer mit einigen rothen Oxydulstellen zurückbleibt. Durch Auflösen der arsenigen Säure in kalihaltigem Wasser können die übrigen bekannten Reactionen des Arseniks bewerkstelligt werden. Eine dritte Art würde die sein, dass man über das mit Arsenik überzogene Kupfer Wasserstoffgas streichen liesse und die Glasröhre hierauf erhitzte, wodurch das Arsenik metallisch sublimirt werden würde.

Antimon. Wie bei der Marsh'schen Methode das Antimon störend auftrat, so ist es auch hier der Fall; die Reaction ist ganz dieselbe, doch lassen sich beide Metalle leicht durch das Ansehen des Präcipitats unterscheiden. Das Antimon beschlägt nämlich das Kupfer nicht eisenähnlich, sondern die Fällung ist stets weniger metallisch und hat eine deutliche violette Färbung; erst bei einer über die 200,000fache hinausgehende Verdünnung ist die Reaction nicht mehr so deutlich, denn dann wird das Arsenikhäutchen so dünn, dass das Kupfer hindurchschillert, wodurch es ebenfalls eine etwas in's Violette ziehende Farbe annimmt; macht man jedoch einen Gegenversuch mit Antimon, so kann es noch ganz gut unterschieden werden. In

Digitized by Google

der Empfindlichkeit der Reaction gegen das Kupfer wetteifern übrigens beide Metalle, so dass sie sich darin gleich stehen. Eben so verhält sich auch das Antimon in der Lösung ohne Säurezusatz wie das Arsenik; in einer 500fachen Lösung von Brechweinstein verändert sich das Kupfer auch während des Kochens nicht, sobald jedoch einige Tropfen Salzsäure hinzukommen, so beschlägt es sich sogleich mit dem metallisch-violetten Ueberzug.

Zinn. In einer 100fachen, mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure vermischten Auflösung wurde das Kupfer bei abgeschlossener Luft nicht verändert; bei der Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen bildeten sich nur Spuren von metallischem Niederschlag; in einem unverschlossenen Gefässe schlägt sich das Metall aber nach einigen Tagen in Form eines grauschwarzen Pulvers nieder. Bei verdünnteren Auflösungen, die noch nicht das 1000fache erreichen, findet gar keine Ausscheidung statt. Das Zinn unterscheidet sich dadurch bestimmt von dem Arsenik und kann nicht zu Verwechselungen mit diesem Anlass geben.

Blei. In einer 500fachen, mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure vermischten Lösung von essigsaurem Blei wurde das Kupfer bei abgeschlossener Luft nicht verändert; bei der Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen setzten sich nur einzelne kleine Flecken an; in verdünnten Lösungen verhält sich das Blei wie Zinn; bei nicht abgeschlossener Luft schlägt es sich als ein schwärzliches Pulver nieder. Bei einer Wiederholung der Versuche mit Blei und Zinn fand ich, dass sich auch aus der 100fachen Zinn- und Bleilösung, sie sei mit Salzsäure angesäuert oder nicht, auch keine Spur von den Metallen auf das Kupfer niederschlägt, wenn die Flüssigkeit sogleich zum Kochen erhitzt wird. Das Chlorblei setzt sich sogar nach dem Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen an das Kupfer ab, ohne Spur metallischen Ueberzuges; beide Metalle können also auf keine Weise mit dem Arsenik verwechselt werden, da ihre Fällung erst unter Einfluss der Luft von Statten geht.

Wismuth. In einer 500fachen, mit ihrem gleichen Gewicht vermischten Lösung von basisch-salpetersaurem Wismuth bedeckt sich das Kupfer sogleich, auch bei abgeschlossener Luft, mit einem grauen Metallhäutchen, welches nach und nach zu

Digitized by Google

kleinen blättrigen Kryställchen anwächst; bei der Erhitzung der Flüssigkeit setzt sich alles Wismuth als ein krystallinischer Anflug um das Kupfer herum, und dadurch unterscheidet es sich genau von dem Arsenik und den übrigen Metallen. Es wird auch aus sehr verdünnten Lösungen noch metallisch gefällt.

Quecksilber. Eine 1000fache, mit Salzsäure vermischte Lösung von Quecksilberchlorid bedeckte das Kupfer sogleich mit einer silberweissen Haut. Eine 50,000fache Sublimatlösung ohne Säurezusatz wirkte in der Kälte nicht auf Kupfer, bei der Erwärmung nahm es eine goldgelbe Farbe an; als hierauf Salzsäure zur kochendheissen Flüssigkeit gefügt wurde, beschlug sich das Kupfer graulich; mittelst eines einfachen Mikroskops konnten kleine Quecksilberkügelchen entdeckt werden, erst bei einer 12—15000fachen Verdünnung konnte die Reaction mit unbewaffnetem Auge wahrgenommen werden.

Silber. Die 1000fache, mit Salzsäure vermischte Lösung von geschmolzenem salpetersaurem Silber ist trübe von ausgeschiedenem Chlorsilber; das Kupfer bedeckte sich in derselben sogleich mit einem Silberhäutchen; nach 12stündiger Ruhe hatten sich kleine dendritenförmige Silberkrystalle um das Kupfer herumgesetzt, deren Volumen durch die Erhitzung der Flüssigkeit noch vermehrt wurde. Die 50,000fache Lösung ohne Salzsäure färbte das Kupfer gelblich; diese Farbe verschwand, als Salzsäure hinzugefügt wurde, jedoch schied sich kein Silber ab, erst bei einer 15—20,000fachen Verdünnung schlug sich das Silber als metallische Flecken nieder.

Resultate: 1) Das empfindlichste und sicherste Reagens für Arsenik ist das metallische Kupfer. Die Reaction erfolgt noch bei einer 200,000fachen Auflösung ganz deutlich.

2) Das Antimon verhält sich ähnlich wie das Arsenik, doch wird es nicht mit solchem metallischem Glanze gefällt, sondern unterscheidet sich bestimmt von jenem durch eine violette Färbung.

3) Die Blei- und Zinnsalze werden weder aus der concentrirten noch der verdünnten, angesäuerten oder nicht angesäuerten Lösung metallisch gefällt. Dieses geschieht erst nach und nach unter Einfluss der atmosphärischen Luft.

4) Die Lösung des Wismuths wird sogleich und zwar krystallinisch gefällt.

Digitized by Google

5) Silber und Quecksilber werden sogleich als silberglänzende Häutchen gefällt, aber die Reaction überschreitet nicht die Grenze einer 20,000 fachen Lösung.

XXXII.

Neues Verfahren zur Erkennung des Kupfers bei gerichtlich-medicinischen Analysen.

Von

VERGUIN.

(Journ. de Pharm. Juin 1841. p. 367.)

Dieses Verfahren wurde mir durch eine Thatsache dargeboten, die ich vor einigen Jahren bei der Analyse eines Kupfererzes beobachtete. Ich hatte zufällig meine Auflösung in eine Platinschale gebracht, und als ich das Kupfer in metallischem Zustande bestimmen wollte, tauchte ich ein Eisenblech hinein. So lange das Eisen mit dem Platin noch nicht in Berührung war, zeigte sich kein Phänomen; im Augenblicke aber, wo es dasselbe berührt hatte, bedeckte sich die Schale mit einer sehr fest anhängenden Kupferschicht und es erfolgte kein Niederschlag mehr auf das Eisen. Das Kupfer hing so fest an dem Platin, dass ich, um es loszumachen, genöthigt war, meine Zuflucht zur Salpetersäure zu nehmen. Ich beachtete diese Thatsache nicht und hatte sie fast vergessen, als sie mir in's Gedächtniss kam, indem ich das Verfahren des Dr. Christison zur Bestimmung des Quecksilbers las, und ich suchte ein einfaches Verfahren auf, welches sich auf die Bestimmung des Kupfers bei den gerichtlich-medicinischen Analysen anwenden liesse. Diess macht den Inhalt gegenwärtiger Abhandlung aus.

Ehe ich mich in die Beschreibung meines Verfahrens einlasse, will ich kürzlich die verschiedenen Reagentien, welche angewandt werden, den Grad ihrer Gewissheit, so wie die Fälle untersuchen, in denen sie unzureichend sind.

Diese Reagentien sind: Ammoniak, gelbes Kaliumeisencyanür und metallisches Eisen.

Das Ammoniak äussert seine Wirkung dadurch, dass es das Kupferoxyd auflöst und sich mit ihm schön blau färbt. Diese

Digitized by Google

Färbung kann nur mit Schwierigkeit wahrgenommen werden, wenn 1) die der Untersuchung unterworfene Flüssigkeit ein Salz enthält, dessen Basis sich durch dieses Reagens fällen lässt, denn alsdann wird sie durch den Niederschlag maskirt; 2) wenn sie durch eine organische Substanz gefärbt ist. Nun kann man zwar filtriren und durch thierische Kohle entfärben. Hat man aber wenig Substanz und sie ist von bedeutender Wichtigkeit, so darf man die Manipulationen nicht vervielfältigen.

Durch das gelbe Kaliumeisencyanür werden geringe Mengen von Kupfer entdeckt. Zu diesem Zwecke muss die Flüssigkeit rein sein und besonders darf sie keine Spur von Eisen enthalten, denn sonst ist es unmöglich, die braune Farbe des Kupfersalzes zu unterscheiden, wenn sie mit der blauen Farbe des Eisensalzes gemengt ist.

Das Eisen äussert seine Wirkung durch Zersetzung des Kupfersalzes und durch Fällung des Kupfers in metallischem Zustande. Diese Reaction wird gut dargestellt durch folgende Formel:

$$(\dot{Cu}\ddot{S}) + Fe = Cu + (\dot{Fe}\ddot{S}),$$

worin, wie man sieht, das Eisen die Stelle des Kupfers einnimmt und man nach beendigter Reaction schwefelsaures Eisenoxydul und metallisches Kupfer haben müsste. Aber die Flüssigkeit muss durch ein wenig Säure angesäuert werden, und wenn man eine zu grosse Menge davon zugesetzt hat und das Kupfer sich darin in zu geringer Menge befindet, so wird das Eisen schwarz und verhindert dadurch die leichte Erkennung des Kupfers. Ausserdem hängt sich das Kupfer nicht fest daran an und die geringste Reibung kann es davon losreissen.

Diese Uebelstände kommen bei dem Verfahren, welches ich angeben will, nicht vor, und es ist nur eine Anwendung der im Anfange erwähnten Thatsache.

Die zu untersuchende Flüssigkeit muss daher, wenn sie verdünnt oder nur wenig concentrirt ist, mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert werden. Man bringt alsdann einen Tropfen davon auf ein Platinblech, welches man mit einem völlig gereinigten Eisenbleche bedeckt, so dass das Eisen sowohl die Flüssigkeit als das Platin berührt. Nach Verlauf einiger Secunden zeigt das Platin eine sehr fest anhängende Kupferschicht an jedem Theile, der mit der Flüssigkeit zusammengetroffen war.

Die Erklärung dieser Thatsache beruht gänzlich auf der

Digitized by Google

elektro-chemischen Theorie. Sie geht aus einigen Sätzen hervor, welche ich ganz kurz angeben will. 1) Wenn man zwei Metalle in Berührung bringt, so erzeugt sich Elektricität, das eine der beiden Metalle ist positiv elektrisirt, das andere negativ. 2) Wenn man irgend eine Auflösung der Wirkung der Volta'schen Säule unterwirft, so wird das Salz zersetzt, die Säure begiebt sich zu dem positiven Pole, die Basis zu dem negativen. Es giebt Salze, die nicht allein auf diese Weise in Säure und Basis zersetzt werden, sondern deren Basis selbst wiederum eine Zersetzung in Metall und Sauerstoff erleidet. In diesem Falle begiebt sich das Metall allein zum negativen, der Sauerstoff dagegen mit der Säure zum positiven Pole.

Wenn man nun Eisen und Platin in Berührung bringt, so findet eine Entwickelung von Elektricität statt, die durch die Anwesenheit einer Salzlösung noch mehr befördert wird. Das Eisen wird hierbei positiv elektrisirt, das Platin negativ. Die Kupfersalze besitzen die Eigenschaft, nicht allein in Säure und Oxyd zersetzt zu werden, sondern ausserdem das Oxyd selbst zersetzt sich in Sauerstoff und Metall. Alsdann begeben sich die Säure und der Sauerstoff zu dem Eisen, welches den positiven Pol der Säule ausmacht, und das Metall allein hängt sich an das Platin an, welches den negativen Pol ausmacht.

Diess ist das Verfahren, welches ich als ein sehr genaues gebe und das keine der Ungewissheiten der anderen Verfahrungsarten zeigt. Es ist einfach und erfordert keine Manipulation, die nicht von Jedem vorgenommen werden kann, der einige chemische Kenntnisse besitzt, und ich glaube, dass es bei den gerichtlich-medicinischen Untersuchungen sehr nützlich sein kann.

Digitized by Google

XXXIII.

Verfahren zur Bestimmung und Erkennung von Antimonchlorid und Antimonsuperchlorid.

Von

A. LEVOL.

(Ann. de Chim. et de Phys. Avril 1841. p. 501.)

Die Mittel zu einer genauen Bestimmung des Antimons sind bekanntlich sehr beschränkt, und die erfahrensten Analytiker kommen darin überein, dass die in der quantitativen Bestimmung bestehende Aufgabe, oder selbst blos in der Beurtheilung der Grade des Chlorgehaltes dieses Metalles, in dem Falle, dass sie mit einander gemengt sind, bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse fast unüberwindliche Schwierigkeiten darbietet. Man ist alsdann genöthigt, sie in ein Gemenge der entsprechenden Sulfüre umzuwandeln, deren Analyse man dann vornimmt. Offenbar kann aber bei dieser Methode die Anwesenheit von freiem Schwefel oft grosse Irrthümer veranlassen.

Diese Bestimmung wird dagegen eben so genau als schnell und leicht ausführbar, wenn man eine bisher unbekannte Eigenschaft des Antimonchlorids benutzt, dass nämlich dieses Salz das Chlorgold leicht reducirt, während das Superchlorid keine Wirkung auf dasselbe äussert. Man begreift leicht, dass, wenn man das Goldsalz im Ueberschusse anwendet, man nach dem Gewichte des reducirten Goldes die Menge des Antimonchlorürs oder des Antimons, welches es darstellt, berechnen kann. Wenn man z. B. Goldchlorür genommen hat, so leitet der Versuch in Uebereinstimmung mit der Theorie auf folgende äquivalente Verhältnisse:

$$3\,Sb\,Cl_3 + 2\,Au\,Cl_3 = 3\,Sb\,Cl_5 + 2\,Au,$$

woraus folgt, dass 4972 niedergefallenes Gold 8822 Th. Antimonchlorid oder 4838 Th. Metall darstellen, welches in der Auflösung als Antimonchlorür existirte.

Das dabei zu beobachtende Verfahren lässt sich mit wenigen Worten angeben. Ich glaube, dass es angemessen ist, das Goldchlorid, als das constanteste, anzuwenden. Ich brauche wohl kaum anzuempfehlen, es mit einem Königswasser zu bereiten, welches einen grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

enthält, um jede Bildung von freiem Chlor zu vermeiden, welches auf das Antimonchlorid einwirken würde, und dieser Ueberschuss ist noch ausserdem von Nutzen, um die Zersetzung der Chlorverbindungen des Antimons durch Wasser zu vermeiden. Man wendet daher eigentlich das chlorwasserstoffsaure Goldchlorid an. Man könnte sich ohne Zweifel auch der Goldchlorid-Alkalien bedienen, aber ihre Bereitung ist ziemlich schwierig, und die synthetischen Operationen haben mich immer auf sehr befriedigende Resultate geleitet, wenn ich mich des chlorwasserstoffsauren Chlorids bediente, wofern nur die Gefässe vor dem Staube und der Sonne gesichert waren.

Man kann nachher, wenn es nöthig ist, das Antimon durch Zinn fällen, nach der vollständigen Abscheidung des überschüssigen Goldes durch Eisenchlorür.

Ich habe auch bemerkt, dass die arsenige Säure, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, oder vielmehr das entsprechende Chlorür *), gleichfalls die Eigenschaft besitzen, die Chlorverbindungen des Goldes zu reduciren; aber die Reduction erfolgt langsamer, besonders in der Kälte, und ich zweifle, ob man diese Eigenschaft der arsenigen Säure bei der quantitativen Analyse benutzen kann.

Das durch diese beiden Reactionen reducirte Gold hat das Aussehen der schönsten matten Vergoldung, und ich kenne kein anderes Mittel, dieses Metall mit dieser herrlichen Farbe zu fällen. Ferner erhält man, wenn man sich gehörig concentrirter Flüssigkeiten bedient hat, dasselbe mit sehr hübschen dendritischen Gestalten.

Man wird bemerkt haben, dass ich im Vorhergehenden keine Rücksicht auf das Goldchlorür genommen habe, welches der antimonigen Säure entspricht. Aber dieses Chlorür, welches

---

*) Folgende Thatsache scheint mir der zweiten Ansicht gemäss zu sein. Wenn man in einem Kolben mit einer Leitungsröhre, deren äusseres Ende in Wasser taucht, eine Auflösung der arsenigen Säure in Chlorwasserstoffsäure kochen lässt, so kann der Schwefelwasserstoff in diesem Wasser bald einen Niederschlag von Operment erzeugen. Es würde aber nicht der Fall sein, wenn man statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure zur Auflösung der arsenigen Säure angewandt hätte.

Digitized by Google

man nach einigen Chemikern durch Auflösen der wasserhaltigen antimonigen Säure in Chlorwasserstoffsäure erhält, wird von Anderen als zweifelhaft betrachtet, welche in diesem Falle die gegenseitige Zersetzung der beiden Säuren nicht annehmen. Offenbar müsste nach der erstern Ansicht die Wirkung des Productes auf das Goldchlorür durchaus erfolgen, nicht aber in dem zweiten. Nun beweist aber die Erfahrung, dass das Goldchlorür durch eine solche Auflösung durchaus nicht reducirt wird, während die des Antimonoxyds dasselbe sehr gut reducirt, und wir sahen weiter oben, dass diess auch der Fall mit der arsenigen Säure ist. Nach meiner Meinung würde daraus sich ein der Existenz des Antimonsuperchlorürs $SbCl_4$ ungünstiger Schluss ergeben. Ausserdem aber kann man auch einige Zweifel über die Existenz der antimonigen Säure selbst als einer eigenthümlichen Oxydationsstufe des Antimons erheben. Denn obgleich die meisten Chemiker sie annehmen, so geschieht diess doch, wie ich glaube, mehr aus Gewohnheit, eben so wie eine lange Zeit hindurch das für eine Oxydationsstufe des Eisens gehalten wurde, was jetzt für ein Salz angesehen wird. Offenbar lässt sich die antimonige Säure wegen der Art ihrer Zusammensetzung nebst noch einigen anderen Oxyden unter diese Verbindungen reihen, und ein Versuch, den ich anführen will, scheint diese Ansicht zu begünstigen. Wenn man einen Ueberschuss von Salpetersäure von mittler Stärke auf reines Zinn und reines Antimon in der Wärme bis zu völliger Erschöpfung einwirken lässt, nachher das Ganze mengt, wenn sich keine Spur von rothbraunem Dampfe mehr zeigt, indem man fortfährt zu erwärmen, so bilden die beiden Pulver, welche von vollkommener Weisse waren, bald eine gelbe Masse und die rothbraunen Dämpfe erscheinen alsdann wieder. Es fragt sich nun, was in diesem Falle vorgeht. Ich erblicke hierin blos eine Substitution der Basis, oder, da ein antimonsaures Antimonoxyd in ein antimonsaures Zinnoxydul *) umgewandelt wird, so lässt sich das Wie-

*) Bei diesem Allen glaubte ich, von den Sättigungscapacitäten abstrahiren zu können, indem ich diese Salze entweder für basische oder, wie man sie unter diesen Umständen immer erhält, als Hydrate ansah. Ausserdem kann es bekanntlich, in Folge der neulich angeregten wichtigen Fragen, nothwendig werden, mehrere Formeln zu modificiren, welche ganz fest begründet zu sein schienen.

Digitized by Google

dererscheinen des rothbraunen Dampfes aus der gewöhnlichen Wirkung der Salpetersäure auf freies Antimonoxyd erklären. Kurz, alle Eigenschaften der antimonigen Säure als einer binären Verbindung der ersten Ordnung zusammengenommen, scheinen mir nicht hervorstechend genug, als dass die Ansichten von Proust in einem ähnlichen Falle sich nicht auch auf sie anwenden liessen, wie sie es in analogen Fällen wurden. Da es übrigens nur denen, deren Meinung in der Wissenschaft einiges Ansehen hat, zukommt, diesen Ansichten mehr oder weniger Ausdehnung zu verschaffen, so können die aus meinen Beobachtungen gezogenen Schlüsse noch nicht als richtig angenommen werden; die Thatsachen lassen sich aber leicht bestätigen, und ich glaube, dass die, welche diess thun würden, ihre Genauigkeit nicht bestreiten werden.

Literatur.

Lehrbuch der Chemie. Von J. J. Berzelius. Aus d. schwed. Handschrift des Verf. übersetzt von F. Wöhler. 3. umgearb. und verm. Originalaufl. 10. Bd. 1. u. 2. Heft. Dresden und Leipzig, Arnold'sche Buchh. 1841.

Ausführliche Charakteristik der wichtigeren stickstofffreien organischen Säuren. Nebst einer Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse der organischen Körper und ihrer Verbindungen. Von H. Wackenroder. A. u. d. Titel:

Chemische Tabellen zur Analyse der unorganischen u. organischen Verbindungen. Ein Handbuch in Tabellenform etc. Von H. Wackenroder. 2. Thl. Organ. Verbindungen. 1. Abth. Stickstofffreie organische Säuren. 5. verm. Aufl. Jena, Crö ker'sche Buchh. 1841.

Ueber die Modification der mittlern Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile. Von Hermann Kopp, Dr. d. Phil. u. Privatdocenten d. Physik u. Chemie an der Ludwigsuniversität zu Giessen. Mit 4 Tafeln. Frankfurt a. M., Verl. von G. F. Kettembeil. 1841. 8. 1 Thlr.

Ueber das spec. Gewicht der chemischen Verbindungen. Von H. Kopp etc. Frankfurt a. M. Verl. von Kettembeil. 1841. 8.

XXXIV.

Untersuchung über das Kümmelöl (Oleum Carvi).

Von

Dr. EDUARD SCHWEIZER in Zürich.

Ich hatte diese Untersuchung bereits begonnen, als Völkel seine Analysen *) des Kümmelöles publicirte, welche ich schon damals nur hätte bestätigen können. Indessen verfolgte ich den Gegenstand etwas weiter, wobei ich hauptsächlich meine Aufmerksamkeit auf die Zersetzungsproducte richtete, welche durch die Einwirkung einiger Agentien auf das Kümmelöl entstehen. Obgleich die Untersuchung noch nicht ihre gehörige Vollständigkeit erlangt hat, so finde ich es doch nicht unpassend, die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen mitzutheilen.

Das Material zu meiner Untersuchung erhielt ich von solcher Seite, dass ich von der Aechtheit und Reinheit desselben überzeugt sein konnte. Ich machte die Untersuchung in Berlin, wo Hr. Dr. Marchand mir mit grosser Freundschaft und Zuvorkommenheit Zutritt in seinem Privatlaboratorium gestattete.

Das Kümmelöl *(Carum Carvi)* ist, frisch bereitet, vollkommen farblos. In dunkel gefärbten Gläsern aufbewahrt, bleibt es selbst nach langer Zeit unverändert; dem farblosen Lichte ausgesetzt, nimmt es hingegen sehr bald eine gelbliche Farbe an, welche nach und nach immer intensiver wird. Es hat ganz den Geruch des Kümmels und einen brennenden Geschmack. Es brennt mit stark russender Flamme. In Wasser ist es etwas löslich und ertheilt demselben den Kümmelgeschmack. Leicht löslich ist es in Weingeist und Aether. Chlorcalcium wird davon nicht aufgelöst. Schwefel löst sich in der Wärme in dem Kümmelöl in bedeutender Menge auf, beim Erkalten scheidet sich aber der grösste Theil wieder aus; dabei wird das Oel nicht verändert. Eben so verhält sich der Phosphor. Löst man aber Schwefel und Phosphor zugleich in Kümmelöl auf und wendet dabei mässige Erwärmung an, so tritt eine ziemlich heftige Zersetzung ein, wobei sich, wie es scheint, selbstent-

*) Ann. der Pharm. XXXV. 308.

Digitized by Google

zündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt und ein höchst unangenehm riechendes Oel gebildet wird, das, mit Kali gekocht, die Natur eines flüchtigen Oeles wieder annimmt. Schwefelsäure zerlegt das Kümmelöl unter bedeutender Wärmeentwickelung und verwandelt es in eine schwarze schmierige Masse; es entwickelt sich dabei viel schweflige Säure. Die Analyse des durch Chlorcalcium entwässerten Oeles gab folgendes Resultat:

0,265 Substanz gaben bei der Verbrennung mit dem Apparat von Hess:

Kohlensäure	0,826	= C	0,2284
Wasser	0,2535	= H	0,0283.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	86,19
Wasserstoff	10,68
Sauerstoff	3,13
	100,00.

Völkel fand, dass das Kümmelöl durch Destillation mit Wasser in Oele von verschiedener Flüchtigkeit und verschiedener Zusammensetzung geschieden werde, dass ferner mit der Flüchtigkeit des Oeles der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt abnimmt. Diess bestimmt Völkel, das Kümmelöl als ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Oelen zu betrachten, von welchen das flüchtigere wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff sei. Meine Versuche, die ich in dieser Beziehung anstellte, bestätigen Völkel's Annahme, zeigen aber zugleich, dass bei der Destillation des Kümmelöles bei einer gewissen Temperatur auch eine theilweise Zersetzung beginnt.

Ich unterwarf eine grössere Menge von entwässertem Kümmelöl mit dem Thermometer der Destillation. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen konnte ich die Temperatur bis zu 190° steigern, ohne dass die Flüssigkeit in's Sieden gerieth. Bei 193° kam aber dieselbe vollständig in's Sieden, und der Siedepunct stieg nur langsam bis zu 195°. Was bis zu dieser Temperatur überging, betrug etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Oeles. Die Analyse davon gab folgendes Resultat:

0,210 Substanz gaben: (H.)

Kohlensäure	0,657	= C	0,1817
Wasser	0,215	= H	0,0239.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	86,52
Wasserstoff	11,38
Sauerstoff	2,10
	100,00.

Von 195° fing der Siedepunct rascher zu steigen an, während sich die Flüssigkeit zugleich gelb zu färben begann. Das von 195—210° übergegangene farblose Destillat zeigte folgende Zusammensetzung:

0,194 Substanz gaben:

		(H.)
Kohlensäure	0,604 =	C 0,1670
Wasser	0,190 =	H 0,0211.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	86,08
Wasserstoff	10,87
Sauerstoff	3,05
	100,00.

Obgleich die Hitze nur sehr vorsichtig zugeführt wurde, nahm doch die theilweise Zersetzung zusehends zu, indem die Flüssigkeit fortwährend eine dunklere Farbe annahm, und in dem Maasse stieg der Siedepunct schneller. Die dritte Portion ging zwischen 210—225° über, sie war noch farblos, allein die vierte und fünfte Portion, erstere von 225—235°, letztere von 235—245°, waren gelb gefärbt. Die Analyse der vierten Portion gab folgendes Resultat:

0,238 Substanz gaben:

		(H.)
Kohlensäure	0,736 =	C 0,2035
Wasser	0,2145 =	H 0,0238.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	85,50
Wasserstoff	10,00
Sauerstoff	4,50
	100,00.

Die verschiedenen Portionen zeigten alle den Geruch und Geschmack des rohen Oeles, jedoch in etwas verschiedenem Grade. Der Geruch der ersten Portion war bedeutend schwächer und der Geschmack weniger brennend als bei den folgen-

Digitized by Google

den. In der Retorte blieb eine nicht unbedeutende Menge einer braunen harzigen Masse zurück, offenbar ein Zersetzungsproduct. Die Analyse des ganzen Kümmelöles und die der ersten und zweiten Portion zeigen schon deutlich, dass das Kümmelöl aus verschiedenen Oelen besteht, von welchen das flüchtigste das an Kohlen- und Wasserstoff reichste ist, dass aber der Siedepunct des letztern dem eines kohlen- und wasserstoffärmern Oeles sehr nahe liegt, weshalb eine vollständige Trennung durch Destillation nicht möglich ist.

Jedoch war ich im Stande, durch einen neuen Versuch beinahe mit völliger Gewissheit zu ermitteln, dass das flüchtigste Oel wirklich ein Kohlenwasserstoff ist, und zwar aus der Reihe $C_3 H_8$.

Die Analyse des Oeles, welches bei einer Destillation von Kümmelöl bei langsamer Erhitzung bis zu 180° überging, gab mir nämlich folgendes Resultat:

0,198 Substanz gaben: (H.)

Kohlensäure	0,619	= C	0,1712
Wasser	0,203	= H	0,0226.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	86,96
Wasserstoff	11,41
Sauerstoff	1,63
	100,00.

Dieses Oel hatte einen schwachen Kümmelgeruch, sein Geschmack war nur schwach brennend. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass der Kohlenwasserstoff, aus dem es jedenfalls hauptsächlich bestand, identisch mit dem unten zu beschreibenden Carven $C_5 H_8$ ist.

Bei einer fractionirten Destillation des Kümmelöles mit Wasser, bei welcher ich wieder verschiedene Portionen aufsammelte, trat nach einiger Zeit ebenfalls Färbung der Flüssigkeit ein, die beständig zunahm; am Ende blieb in der Retorte ein gelbes Harz zurück.

Die erste Portion siedete zwischen 170—180°, die dritte zwischen 190 und 220°.

I. 0,229 Substanz der ersten Portion gaben: (H.)

Kohlensäure	0,713	= C	0,1970
Wasser	0,228	= H	0,0253.

Digitized by Google

II. 0,224 Substanz der dritten Portion gaben: (H.)

Kohlensäure 0,672 = C 0,1850

Wasser 0,205 = H 0,0228.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	86,03	82,59
Wasserstoff	11,05	10,18
Sauerstoff	2,92	7,23
	100,00	100,00.

Das zurückgebliebene Harz wurde mit wässrigem Weingeist gewaschen, in welchem es nur schwer löslich war, um noch vorhandenes Oel zu entfernen, dann in Aether gelöst, die Lösung filtrirt und abgedampft und der Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade geschmolzen. Der so erhaltene harzartige Körper war rothgelb und ziemlich spröde. Sein Schmelzpunct lag weit unter dem Siedepuncte des Wassers. In wässrigem Weingeist schwer löslich, leicht löslich hingegen in wasserfreiem und in Aether. Die alkoholische Lösung gab mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag. In Kali war das Harz unlöslich. Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

0,2495 Substanz gaben: (H.)

Kohlensäure 0,6875 = C 0,1901

Wasser 0,202 = H 0,0224.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	76,19
Wasserstoff	8,98
Sauerstoff	14,83
	100,00.

Durch Destillation des Kümmelöles mit kaustischer Kalilauge lässt sich keine Trennung der verschiedenen Oele bewirken, wie diess auch schon Völkel bemerkte. Meine Versuche, welche ich in dieser Hinsicht anstellte, sind folgende: Es wurde Kümmelöl mit einem Ueberschusse von höchst concentrirter Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei man das Ganze beständig umschüttelte, weil sich das Kümmelöl in der Lauge nicht löst. Das Oel ging bis zu Ende der Destillation farblos über, ohne dass es wesentlich seine ursprünglichen Eigenschaften verändert hatte. Die Kalilauge färbte sich nach und nach etwas

Digitized by Google

braun, jedoch unbedeutend. Nachdem beinahe alles Oel abdestillirt war, wurde der Rückstand mit Wasser vermischt und nun mit der Destillation noch so lange fortgefahren, bis alles Oel vollkommen entfernt war. An den Wänden des Destillationsgefässes hatte sich eine unbedeutende Quantität von Harz abgesetzt. In der von letzterem abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit war kaum eine Spur von organischen Substanzen mehr vorhanden. Das Oel wurde in zwei Portionen aufgesammelt. Die Analyse der zweiten Portion gab folgendes Resultat:

0,347 Substanz gaben: (II.)

Kohlensäure 1,055 = C 0,2917

Wasser 0,3175 = H 0,0353.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	84,06
Wasserstoff	10,17
Sauerstoff	5,77
	100,00.

Verhalten des Kümmelöles zu Kalihydrat.

Kümmelöl wird beim Vermischen mit gepulvertem Kalihydrat augenblicklich stark braun gefärbt. Ich unterwarf ein solches Gemenge einer ziemlich bedeutenden Menge von Kalihydrat mit Kümmelöl der Destillation. Es ging gleich im Anfange ein Oel über, das nur noch in geringem Grade die äusseren Eigenschaften des Kümmelöles hatte, welche nach mehrmaligem Zurückgiessen des Destillates völlig verschwunden waren. Das Destillat blieb von Anfang bis zu Ende der Destillation immer farblos. Hingegen verdickte sich die Masse in der Retorte, blähte sich auf und drohte überzusteigen. Als dieser Zeitpunct eingetreten war, wurde die Destillation mit Wasser fortgesetzt, bis alles Oel abdestillirt war. Das in ziemlicher Quantität erhaltene Oel wurde so lange über Kalihydrat rectificirt, bis bei einer neuen Rectification keine Färbung des Kali's mehr stattfand. Bei der ganzen Operation konnte keine Gasentwickelung beobachtet werden. Das neue Oel zeigte einen constanten Siedepunct von 173°. Es hatte einen schwachen, aber angenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch und Geschmack. Seine Analyse lieferte folgendes Resultat:

Digitized by Google

1) 0,2165 Substanz gaben: (Nach Liebig.)
Kohlensäure 0,686 = C 0,1897
Wasser 0,230 = H 0,0255.
2) 0,289 Substanz gaben: (L.)
Kohlensäure 0,918 = C 0,2538
Wasser 0,305 = H 0,0339.

In 100 Theilen:

	1)	2)	At.		Ber.
Kohlenstoff	87,62	87,82	C_5	= 382,175	88,46
Wasser	11,80	11,73	H_8	= 49,918	11,54
	99,42	99,55		432,093.	

Ich gab diesem Kohlenwasserstoff den Namen *Carven*. Auf seine Eigenschaften werde ich unten ausführlicher zurückkommen.

Der braunschwarze Rückstand von der Destillation wurde mit Wasser vermischt und die braune Kalilösung von einer sehr bedeutenden Menge eines dunkelbraunen Harzes getrennt. Das letztere wurde längere Zeit mit Wasser ausgekocht und dann 2—3 Tage auf dem Wasserbade geschmolzen, um kleine Mengen von Oel zu entfernen. Hierauf löste man es in Alkohol, filtrirte die Lösung und dunstete sie wieder ein. Das so erhaltene Harz hatte eine dunkelbraune Farbe, war spröde und schmolz ungefähr bei 90°. In Weingeist und Aether leicht löslich. Selbst in sehr concentrirter Kalilauge vollkommen unlöslich.

0,209 dieses Harzes gaben: (H.)
Kohlensäure 0,620 = C 0,1701
Wasser 0,174 = H 0,0193.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	81,39
Wasserstoff	9,23
Sauerstoff	9,38
	100,00.

Bei der Sättigung der braunen Kalilösung mit Schwefelsäure schied sich ein dunkelbraunes, sehr schwerflüssiges Oel aus. Dasselbe wurde von der Salzlösung getrennt und mit Wasser destillirt. Es ging in äusserst stechenden, starken Husten erregenden Dämpfen ein schwerflüssiges Oel über, während ein dunkelbraunes Harz zurückblieb. Das sich durch seine scharfen Eigenschaften besonders auszeichnende Oel, welchem ich deshalb den Namen *Carvacrol* gab und dessen Beschreibung in der

Digitized by Google

Folge gegeben wird, hatte einen constanten Siedepunct bei 232° und folgende Zusammensetzung:

0,204 Substanz gaben: (H.)
Kohlensäure 0,601 = C 0,1687
Wasser 0,176 = H 0,0196.

In 100 Theilen:

		At.		Ber.
Kohlenstoff	82,20	C_{40}	= 3057,4	82,49
Wasserstoff	9,61	H_{56}	= 349,426	9,42
Sauerstoff	8,19	O_3	= 300,000	8,09
	100,00		3706,826	100,00.

Das zurückgebliebene Harz wurde ganz auf die Weise behandelt wie das so eben beschriebene, in Kali unlösliche. Es stellte eine schwarzbraune durchsichtige spröde Masse dar. Sein Schmelzpunct lag ungefähr bei 100°. In Kali sehr leicht löslich. Mit essigsaurem Bleioxyd gab die weingeistige Lösung ohne Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag.

0,222 des Harzes gaben: (H.)
Kohlensäure 0,634 = C 0,1753
Wasser 0,171 = H 0,0190.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,96
Wasserstoff	8,56
Sauerstoff	12,48
	100,00.

Ich nahm die Destillation von Kümmelöl mit Kalihydrat mehrmals vor und kam immer zu denselben Resultaten. Von dem Carven bildet sich hierbei weit mehr als von dem Carvacrol. Noch bedeutender wiegt die Menge des in Kali unlöslichen Harzes über die des in Kali löslichen vor.

Verhalten des Kümmelöles zu Phosphorsäure.

Das Kümmelöl scheint bei der Destillation mit einer Lösung von Phosphorsäure nicht wesentlich verändert zu werden. Das feste Phosphorsäurehydrat zersetzt es hingegen auf ähnliche Weise wie das Kalihydrat. Ich unterwarf in einem Kolben Kümmelöl mit einer gewissen Menge von Phosphorsäure der Destillation. Sobald die Phosphorsäure geschmolzen war, begann die Zersetzung, denn das übergehende Oel zeigte schon

Digitized by Google

nicht ganz mehr die Eigenschaften des Kümmelöles. Als beinahe nichts mehr überdestillirte, liess ich den Apparat erkalten, wobei sich über der geschmolzenen Phosphorsäure ein Oel abschied, das in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Carvacrol übereinkam. Ich goss das Destillat zurück, setzte noch etwas Phosphorsäure zu, destillirte von Neuem und wiederholte die Operation so lange, bis die Eigenschaften des übergegangenen Oeles keinen merklichen Gehalt an unzersetztem Kümmelöl mehr verriethen. Es wurde bei der ganzen Destillation kein Gas entwickelt. Das Destillat hatte die Eigenschaften des Carvens. Ich destillirte es nun für sich, wobei ich die letzten Antheile auf die Seite that, um kleine Quantitäten von noch vorhandenem Kümmelöl oder Carvacrol zu entfernen. Nachdem es hierauf durch Chlorcalcium entwässert worden war, zeigte es folgende Zusammensetzung:

0,1805 Substanz gaben: (H.)

Kohlensäure	0,576	= C	0,1593
Wasser	0,191	= H	0,0212.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	88,25
Wasserstoff	11,74
	99,99.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Oel war also wirklich Carven.

Das Carvacrol, welches mit der Phosphorsäure zurückblieb war etwas gelb. Es wurde abgegossen und für sich in einer Retorte destillirt, wobei es ganz rein und farblos erhalten werden konnte. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,299 Substanz gaben: (L.)

Kohlensäure	0,885	= C	0,2447
Wasser	0,260	= H	0,0289.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	81,84
Wasserstoff	9,66
Sauerstoff	8,50
	100,00.

Dasselbe stimmt sehr gut mit dem der Analyse des Carvacrols überein, welches durch Kalihydrat erhalten wurde.

Digitized by Google

Die Phosphorsäure wurde in Wasser gelöst, wobei sich eine geringe Menge eines schwarzen flockigen Körpers ausschied, der sich in allen seinen Eigenschaften wie Kohle verhielt. In der Lösung der Phosphorsäure waren keine organischen Substanzen mehr enthalten. Die Zersetzung des Kümmelöles durch Phosphorsäure geht auf eine leichte und bequeme Weise von Statten, und sie liefert, wie wir später sehen werden, die beste Methode, das Carvacrol und das Carven zu bereiten.

Verhalten des Kümmelöles zu Jod, Kalk und Kalium.

Kümmelöl löst unter Wärmeentwickelung eine bedeutende Menge von Jod auf. Eine solche Lösung wurde längere Zeit destillirt, wobei das Uebergegangene immer wieder zurückgegossen wurde. Im Anfange war die Lösung dunkelbraun, beim Erhitzen färbte sie sich jedoch unter Jodwasserstoffsäureentwikkelung gelb, beim Erkalten nahm sie die rothe Farbe wieder an. Die Cohobation wurde so lange fortgesetzt, bis sich keine Jodwasserstoffsäure mehr entwickelte. Die durchsichtige rothe Flüssigkeit wurde alsdann mit verdünnter Kalilauge gewaschen, welche den ganzen Jodgehalt in sich aufnahm. Das von der alkalischen Flüssigkeit getrennte Oel hatte nur noch eine gelbliche Farbe. Es wurde für sich im Kolben destillirt, wobei das durch seine physikalischen Eigenschaften so ausgezeichnete Carvacrol in ziemlich bedeutender Menge zurückblieb. Das übergegangene Oel wurde abermals destillirt und hierbei die letzten Theile auf die Seite gethan. Das Destillat hatte nun vollkommen die äusseren Eigenschaften des Carvens und verhielt sich auch gegen Kalium ganz wie ein Kohlenwasserstoff, indem es nicht im geringsten dadurch verändert wurde. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass dasselbe nichts Anderes als Carven war.

Kalk, sowohl im wasserfreien als im Hydratzustande, scheint das Kümmelöl nicht wesentlich zu verändern. Ich destillirte längere Zeit Kümmelöl mit einer grossen Menge von Kalk. Das Oel ging immer wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften über, während der Kalk blos etwas gelb gefärbt wurde.

Kalium wirkt in der Kälte nur langsam auf Kümmelöl ein. Beim Erwärmen hingegen entsteht eine ziemlich lebhafte Re-

Digitized by Google

action, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Am Ende erhält man eine schwarzbraune Masse, aus der sich beim Vermischen mit Wasser ein Oel ausscheidet, das seinen Eigenschaften nach Carven zu sein scheint.

Carven.

Das Carven präexistirt sehr wahrscheinlich im Kümmelöl, in welchem es mit sauerstoffhaltigen Oelen gemengt ist, von denen es sich durch Destillation nicht trennen lässt, weil die Siedepuncte sehr nahe stehen. Setzt man aber das Kümmelöl der Einwirkung solcher Körper aus, welche das sauerstoffhaltige Oel verändern und aus demselben eine Substanz bilden, die einen weit höhern Siedepunct wie das Carven besitzt, so lässt sich eine Abscheidung des letztern sehr leicht bewerkstelligen.

Am leichtesten und in grösster Menge erhält man nach den vorhandenen Erfahrungen das Carven, wenn man Kümmelöl über Phosphorsäurehydrat in einem Kolben so lange destillirt, bis das Destillat den Kümmelgeruch verloren hat. Das hierbei sich bildende schwerflüchtige Carvacrol fliesst immer wieder auf die Phosphorsäure zurück. Um jedoch jede Spur von unzersetztem Kümmelöl und Carvacrol aus dem erhaltenen Carven zu entfernen, wird dasselbe so lange über Kalihydrat destillirt, bis letzteres bei einer neuen Destillation ungefärbt bleibt. Ist dieser Punct eingetreten, so kann man der Reinheit des Carvens versichert sein. Man kann auf diese Weise von dem Carven über $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge von Kümmelöl erhalten. Das Carven hat, wie schon angegeben, in seinem reinen Zustande einen angenehmen Geruch und Geschmack. Es ist farblos, leichtflüssig, leichter als Wasser. In letzterem ist es nur sehr schwierig löslich, hingegen löst es sich leicht in Aether und Weingeist. Chlorcalcium wird von ihm nicht aufgelöst. Sein Siedepunct wurde constant zu 173° gefunden. In kleinen Quantitäten mit der Luft in Berührung gebracht, verharzt es sich nach einiger Zeit. Es brennt mit helleuchtender russender Flamme.

Von Schwefelsäure wird das Carven unter Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure sogleich verharzt.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Carven und verwandelt dasselbe unter Entwickelung von salpetriger Säure in ei-

Digitized by Google

nen rothgelben harzartigen, leicht schmelzbaren Körper, der in heissem Wasser etwas löslich ist und demselben eine gelbe Farbe und einen bittern Geschmack ertheilt. In kaltem Weingeist ist er unlöslich, löslich ist er hingegen in heissem Weingeist, in Aether, in Kali und in Säuren. Er zeigt jedoch weder bestimmte saure noch basische Eigenschaften.

Die Analysen des Carvens sind bereits oben schon aufgeführt worden. Nach denselben ist es also ein Kohlenwasserstoff von der Reihe $C_5 H_8$.

Eine Bestimmung des spec. Gewichtes des Dampfes fiel folgendermaassen aus:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,925 Gr.
Inhalt des Ballons	354 Cb. C.
Luftrückstand	0
Temperatur der Luft	13° C.
Temperatur des Dampfes	204°
Barometerstand	754 Mm.
spec. Gew. des Dampfes	5,175.

Aus der Verbindung des Carvens mit Salzsäure geht hervor, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{10}H_{16}$ ausgedrückt wird. Wenn nun auch das Resultat der obigen Bestimmung mit dem der Berechnung nicht gehörig übereinstimmt, so reicht es doch hin, zu zeigen, dass die Bestandtheile des Carvens im Dampfe zu 2 verdichtet sind.

10 Vol.	Kohlenstoff	8,42790
16 —	Wasserstoff	1,10080
		9,52870

$$\frac{9,52870}{2} = 4,76435.$$

Chlorwasserstoffsaures Carven.

Mit der Salzsäure verbindet sich das Carven zu einer dem künstlichen Campher entsprechenden Verbindung. Ich leitete vollkommen trocknes Salzsäuregas in wasserfreies Carven. Im Anfange wurde die Salzsäure unter einiger Wärmeentwickelung ziemlich lebhaft absorbirt. Nach einiger Zeit färbte sich die Flüssigkeit roth, die Farbe verschwand aber bald wieder. Am zweiten Tage verwandelte sich das Ganze in eine feste weisse krystallinische Masse. Diese ging jedoch bei gelinder Erwärmung

Digitized by Google

wieder in den flüssigen Zustand über, und es wurde mit dem Durchleiten des Salzsäuregases so lange fortgefahren, bis man nicht mehr die geringste Absorption bemerken konnte. Die harte krystallinische Verbindung wurde alsdann zwischen Fliesspapier stark gepresst, um den grössten Theil des noch anhängenden Carvens zu entfernen, hierauf bei mässiger Wärme in Weingeist gelöst und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten erfüllte sich das Filtrat mit einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde auf ein Filter gebracht, die Flüssigkeit ablaufen gelassen und nun die Verbindung so lange unter sehr starkem Drucke zwischen Fliesspapier gepresst, bis das Papier nicht im geringsten mehr befleckt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich das chlorwasserstoffsaure Carven in schneeweissen hellglänzenden Schuppen. Es hat einen schwachen Geruch und Geschmack. In Wasser ist es sehr leicht löslich, zersetzt sich aber beim Erhitzen der Lösung sehr schnell unter Entwickelung von Salzsäure und Abscheidung eines Oeles, ohne Zweifel Carven. In kaltem Weingeist ist es ziemlich schwierig löslich, in der Wärme löst es sich hingegen leicht in demselben. Es schmilzt bei 50,5°, geht aber erst bei 41,25° aus dem geschmolzenen wieder in den festen Zustand über. Diese Bestimmungen wurden nach dem von Bunsen angegebenen Verfahren gemacht, welches sich durch seine Genauigkeit und leichte Ausführung besonders auszeichnet. Ohne Zersetzung kann das chlorwasserstoffsaure Carven nicht sublimirt werden. Wird es mit Kalk erhitzt, so bilden sich Chlorcalcium, Wasser und Carven. Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung fiel folgendermaassen aus:

0,309 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,654 = Kohlenstoff 0,1808

Wasser 0,242 = Wasserstoff 0,0269.

In 100 Th.:		At.		Ber.
Kohlenstoff	58,50	C_{10}	= 764,350	57,94
Wasserstoff	8,70	H_{18}	= 112,3155	8,50
Chlor	32,80	Cl_2	= 442,650	33,56
	100,00		1319,3155	100,00.

Dem chlorwasserstoffsauren Carven entspricht also die Formel $C_{10}H_{16}+Cl_2H_2$. Es ist isomer mit den festen Verbindungen von Salzsäure mit Citronenöl, Copaivaöl und Pomeran-

zenöl, mit denen es in manchen Eigenschaften mehr oder weniger übereinkommt. So zersetzt sich der feste Pomeranzenölcampher ebenfalls sehr leicht und schmilzt bei 50°.

Chlorcarven.

Carven absorbirt trocknes Chlorgas ohne bedeutende Wärmeentwickelung, es wird dabei Salzsäure entwickelt. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, diese Farbe verschwindet aber wieder nach ein paar Tagen und die Flüssigkeit gesteht zu einer schmierigen gelben Masse. Dieselbe wurde durch gelindes Erwärmen vollkommen flüssig erhalten und nun mit dem Durchleiten des Chlors so lange fortgefahren, bis durchaus nichts mehr absorbirt wurde. Man erhielt eine zähe, gelbliche und durchsichtige Masse. Dieselbe wurde im Wasserbade längere Zeit mit Wasser behandelt, dann mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali gewaschen, um das überschüssige Chlor zu entfernen, und hierauf zur Entfernung von allfällig noch anhängendem unzersetztem Carven mit Weingeist digerirt, in welchem die Chlorverbindung nur schwer löslich ist. Nach dieser Behandlung mit Flüssigkeiten war sie undurchsichtig. Man liess sie nun lange Zeit im Vacuum neben Schwefelsäure und Kali stehen, um jede Spur von anhängendem Chlor, Wasser und Weingeist zu entfernen. Nach und nach nahm sie ihre vorige Durchsichtigkeit wieder an. Das auf diese Weise dargestellte Chlorcarven stellt eine halbflüssige, gelblich gefärbte Substanz dar, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und wird dadurch weiss und undurchsichtig. Beim Erhitzen zersetzt es sich leicht, es entwickelt sich dabei eine grosse Menge von Salzsäure, während ein dickflüssiges Oel überdestillirt, zuletzt bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand. Ueber die Zusammensetzung des Chlorcarvens kann ich noch nichts Bestimmtes mittheilen, indem die Analysen, die ich davon gemacht habe, im Kohlenstoffgehalte zu sehr differiren. Die Verbindung ist sehr schwierig zu verbrennen. Es scheint jedoch, dass sie eine ähnliche Zusammensetzung hat wie das Product, welches Deville bei der Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl erhielt

Digitized by Google

($C_{20}H_{24}Cl_8$), mit dem es überhaupt in mehreren Beziehungen Aehnlichkeit hat.

Carvacrol.

Das Carvacrol bleibt bei der Darstellung des Carvens wegen seines hohen Siedepunctes grösstentheils mit der Phosphorsäure im Kolben zurück. Durch Destillation in einer Retorte, wobei die ersten und letzten Theile auf die Seite gethan werden, wird es in ganz reinem Zustande erhalten. In diesem ist es farblos und schwerflüssig wie Baumöl. Es ist schwerer als Wasser, in welchem es sich etwas löst. Leicht löslich ist es in Weingeist, Aether und besonders in Kali. Es hat einen ganz eigenthümlichen unangenehmen Geruch und einen anhaltenden, sehr stark beissenden Geschmack. Es siedet bei 232°, wobei es in Dämpfen übergeht, welche sehr stark reizend auf die Athmungswerkzeuge wirken. Es brennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Da bei der Destillation einer Lösung von Carvacrol in Kalilauge das Carvacrol ziemlich stark zurückgehalten wird, so vermuthete ich, dass dasselbe bestimmt saure Eigenschaften besitze; allein viele Versuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, zeigten mir, dass diess nicht der Fall ist.

Ich leitete trocknes Ammoniakgas über wasserfreies Carvacrol, welches eine gewisse Quantität davon absorbirte. Dabei nahm es eine flüssigere Consistenz und eine rothbraune Farbe an. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwich jedoch die ganze Menge des absorbirten Ammoniaks wieder; der Rückstand gab bei der Destillation mit Wasser unverändertes Carvacrol, während eine geringe Menge eines rothbraunen Harzes zurückblieb.

Eine weingeistige Lösung von Carvacrol giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag.

Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf Carvacrol ein. Es bildet sich dabei unter Entwickelung von salpetriger Säure ein gelbes Harz, das sich von dem durch Einwirkung der Salpetersäure auf Carven erhaltenen durch seine grössere Löslichkeit in Weingeist unterscheidet. Eben so ist es in Wasser löslicher. Die weingeistige Lösung färbt stark rothgelb. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt dieselbe keinen Niederschlag.

Digitized by Google

Carvacrol färbt sich beim Vermischen mit Kalihydrat sogleich unter Wärmeentwickelung dunkelbraun. Wird das Gemenge erhitzt, so verdickt sich dasselbe, und vermischt man die Masse dann mit Wasser, so scheidet sich ein braunes Harz aus, das ganz unlöslich in Kali ist, während in der Kalilösung neben unzersetztem Carvacrol ein anderes Harz gelöst ist. Diese Harze kommen in ihren Eigenschaften mit denjenigen überein, welche bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Kümmelöl entstehen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Harze, welche in letzterem Falle gebildet werden, nur Zersetzungsproducte des gebildeten Carvacrols durch Kalihydrat sind, besonders da dieselben bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf Kümmelöl nicht gebildet werden, obgleich die Bildung des Carvacrols durch Kali und durch Phosphorsäure auf dem gleichen Principe beruhen muss.

Verhalten des Kaliums zu Kümmelöl.

Kalium wirkt in der Kälte nur höchst langsam auf Carvacrol ein, unter Mitwirkung von Wärme geht die Zersetzung hingegen mit lebhafter Entwickelung von Wasserstoffgas vor sich. Nach und nach wird die Masse dickflüssiger, zuletzt färbt sie sich dunkelbraun. Am Ende hat man nach dem Erkalten eine harte Masse. Vermischt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich ein dickflüssiges Oel aus, das aus Carvacrol besteht, welches eine geringe Menge eines braunen, in Kali unlöslichen Harzes aufgelöst enthält. Aus der Kalilösung wird durch Säuren noch etwas Carvacrol abgeschieden, verunreinigt mit einem in Kali löslichen Harze. Andere organische Substanzen sind in derselben nicht mehr vorhanden. Die Menge des Carvacrols, die man aus der zersetzten Masse wieder abscheiden kann, ist beinahe der gleich, welche zur Zersetzung angewandt wurde. Die Harze, welche dabei in geringer Menge entstehen, sind jedenfalls nur gegen das Ende der Operation durch Einwirkung des gebildeten Kalihydrats auf Carvacrol gebildet worden.

Es verhält sich also das Carvacrol gleich einem Hydrate zu dem Kalium. Sauerstoff und Wasserstoff treten aus der Zusammensetzung des Carvacrols heraus, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium, der Wasserstoff entweicht; das zersetzte Carvacrol, das ohne Zweifel mit dem Kali verbunden bleibt,

Digitized by Google

verwandelt sich bei der Berührung mit Wasser wieder in Carvacrol, dabei muss also wieder so viel Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen werden, als bei der Zersetzung austrat, und zwar in den Verhältnissen, wie sie im Wasser verbunden sind. Ob das Carvacrol $C_{40}H_{56}O_3$ das Hydrat eines Oxyds $C_{40}H_{52}O + 2HO$, oder das Hydrat eines Kohlenwasserstoffes $C_{40}H_{50} + 3HO$ ist, lässt sich jedoch nach den angeführten Versuchen nicht entscheiden.

Nach den vorliegenden Thatsachen ist es unmöglich, eine genaue stöchiometrische Erklärung von der Bildung des Carvacrols aus dem Kümmelöl zu geben, indem die Zusammensezzung der Substanz unbekannt geblieben ist, welche im Kümmelöl die Entstehung des Carvacrols durch Reaction verschiedener Agentien bedingt. Dennoch kann die Art und Weise, wie diese Körper in diesem Falle zersetzend wirken, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit bestimmt werden. Phosphorsäurehydrat und Kalihydrat üben einen gleichen zersetzenden Einfluss auf jenen seiner Zusammensetzung nach unbekannten sauerstoffhaltigen Körper, der im Kümmelöl enthalten ist. Das Hauptproduct der Zersetzung ist Carvacrol, das weder deutlich saure, noch deutlich basische Eigenschaften besitzt. Die Wirkung der Basis und der Säure kann also hinsichtlich desselben keine praedisponirende sein. Beide haben aber eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, es wäre daher möglich, dass die Zersetzung darin bestände, dass sie dem sauerstoffhaltigen Oele Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser entzögen und dasselbe dadurch in Carvacrol verwandelten. Dem Carvacrol kann sein Hydratwasser nur durch eine stärkere Verwandtschaft, durch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff entzogen werden. Ueber die weitere Zersetzung des Carvacrols durch Kalihydrat eine Erklärung zu geben, bin ich jetzt noch nicht im Stande.

Da das Kümmelöl mit Kalium Wasserstoffgas entwickelt, so möchte wohl jenes sauerstoffhaltige Oel ebenfalls ein Hydrat sein, das aber sein Hydratwasser loser gebunden enthält als das Carvacrol. Die Bildung des Carvacrols durch Jod beruht wohl darauf, dass dasselbe das Hydratwasser des Oeles zerlegt und sich sowohl mit dem Wasserstoff als mit dem Sauerstoff verbindet. — Doch ich will mich hier nicht in theoretische

Betrachtungen einlassen, da dieselben bei der Mangelhaftigkeit der Erfahrungen nur Vermuthungen sein können.

Ich hoffe, durch eine fortgesetzte Untersuchung über den Gegenstand in's Klare zu kommen.

XXXV.

Chemische Untersuchung des Torfes.

Von

H. REINSCH.

Bei der Untersuchung der Braunkohlen, welche ich im vergangenen Jahre angestellt und in diesem Journ. XIX. 478 niedergelegt habe, hatte ich der Vergleichung wegen den Torf einer ähnlichen Behandlung unterworfen.

Bei der Extraction des weingeistigen Extractes mit Aether hatte ich aus der verdampfenden Tinctur ein Coagulum von Harzflocken und kleinen Krystallnadeln erhalten; leider wurde ich damals durch andere Arbeiten verhindert, die Analyse zu beendigen, und nahm diese deshalb vor Kurzem wieder vor, theils um jene krystallinische Substanz rein darzustellen, theils um meine frühere Untersuchung über diesen Gegenstand (dies. Journ. XVI. 486) zu vervollständigen. — Dabei muss ich bemerken, dass ich im vergangenen Jahre ein einziges compactes Torfstück benutzt hatte, gegenwärtig aber 10 solche Stücken zu Pulver stossen liess und das Gemenge zur Untersuchung verwandte.

Der angewandte Torf war dunkelbraun, an einigen Stellen fast schwarz, dicht, enthielt nur wenig Wurzeln und glich dem Pechtorf, doch war das Gewicht seines Volumens geringer, welches überhaupt sehr wechselt, je nach der günstigen Zeit, zu welcher er gestochen worden; ist er hingegen einmal ausgetrocknet, so wird er auch unter freiem Himmel vom Regen wenig angefeuchtet, da er sich gegen Wasser wie eine fettige Substanz verhält. So hatte ich einen Versuch über das Wachsthum der Pflanzen in Torfpulver gemacht, wobei es, nachdem ich dasselbe 8 Tage lang hinter einander mit Wasser begossen hatte, nicht im Geringsten benässt wurde, noch das ablaufende

Digitized by Google

Wasser färbte; erst durch einen eingetretenen Landregen wurde es feucht und die Samen fingen an zu keimen.

Als ein Haufen von getrocknetem Torfpulver mit einer glühenden Kohle berührt wurde, so entzündete es sich und verglimmte mit dem eigenthümlichen Geruche des Torfes; nachdem aber der Rauch verschwunden war, entwickelte sich Ammoniak in grosser Menge. Da die Ammoniakentwickelung auch noch fortdauert, wenn die ganze Masse in Gluth ist, die stickstoffigen Substanzen also verbrannt sind, so fragt es sich, ob die Entwickelung des Ammoniaks von jenen herrühre, oder ob sie nicht vielleicht durch die Wirkung des glühenden Torfes auf die atmosphärische Luft bedingt werde. In der Folge dieser Abhandlung werde ich einen Versuch anführen, der diese Vermuthung bestätigte.

a) Extraction mit Wasser.

Der Torf gab bei der Auskochung mit destillirtem Wasser eine schwach gefärbte, etwas opalisirende Lösung, welche nach dem Eintrocknen als eine schwarze glänzende, spröde, nicht hygroskopische Masse erschien. In der Lichtflamme entzündete sie sich, verbrannte mit heller Flamme und Entwickelung von Torfgeruch, eine bedeutende Menge grauer Asche hinterlassend; diese gab mit einer Sodaperle vor dem Löthrohre kaum eine Färbung, löste sich vollkommen in Borax und bildete damit eine klare blaugrüne Perle (Kupfer). — Als die Substanz in einem Platinlöffel erhitzt wurde, schwoll sie auf, ohne zu schmelzen, und verbreitete einen Geruch nach brennendem Feuerschwamm.

α) Bei der Behandlung des Extractes mit Weingeist entstand eine schwach gelblich gefärbte Tinctur, welche nach dem Verdampfen eine gelbe, etwas zähe, klare, hygroskopische Masse zurückliess; sie löste sich in Wasser leicht auf, reagirte sauer, besass einen bittern Geschmack und gab mit

essigsaurem Eisenoxyd einen grauen Präcipitat,

essigsaurem Kupferoxyd reichliche grüne Flocken.

Schwefelsäure, Galläpfel- und Jodtinctur reagirten nicht.

Diesen Reactionen zufolge war der weingeistige Auszug freie Quellsäure, eigenthümlich jedoch ist der bittere Geschmack, der mich veranlasste, eine grössere Menge zu bereiten; aus 3000 Gr. Torf hatte ich nur 3 Gr. erhalten.

β) Der Rückstand von α löste sich in Wasser mit Zurücklassung einer geringen Menge eines schwarzbraunen Pulvers auf; die filtrirte klare schwarzbraune Flüssigkeit wirkte schwach röthend auf Lakmuspapier, schmeckte fade, hintennach etwas herbe und metallisch; sie wurde von

Jodtinctur nicht verändert;

Chlorwasser entfärbte sie unvollkommen;

Schwefelsäure brachte keine Trübung hervor;

essigsaures Eisenoxyd verwandelte die verdünnte lichtbraune Lösung in's Dunkelbraune, ohne sie merklich zu fällen;

Bleiessig fällte sie reichlich graulich-weiss gallertartig;

essigsaures Kupferoxyd brachte keine Fällung hervor; als aber die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt worden war, entstand sogleich ein reichlicher grüner Präcipitat.

Nach diesen Reactionen war der wässrige, in Weingeist unlösliche Torfextract saures quellsaures Kupfer; im Anfange war ich der Meinung, der Kupfergehalt sei nur eine zufällige Verunreinigung und durch Abdampfen der Flüssigkeit in einer kupfernen Pfanne entstanden, durch eine spätere Erfahrung wurde ich jedoch überzeugt, dass dieses Metall im Torfe enthalten sei.

b) Extraction mit Weingeist.

Der Rückstand von *a* gab bei der wiederholten Auskochung mit Weingeist eine grünlich-braune Tinctur, welche nach der Verdunstung des Weingeistes ein gelbbraunes Harz zurückliess; dieses wurde

α) mit kaltem Weingeist von 75% behandelt, es entstand eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen ein gelbbraunes pulveriges Harz zurückliess; dieses nochmals mit kaltem Weingeist behandelt, hinterlässt einen ziemlichen Rückstand von folgendem Harze.

β) Der Rückstand von α bildete bei der Behandlung mit kochendem Weingeist eine gelbliche Tinctur, die jedoch bei dem Erkalten zu einer breiartigen Masse gestand und deshalb nicht gut filtrirt werden konnte; durch Vermengung mit mehr Alkohol setzte sich ein weisses Pulver ab, welches unter dem Mikroskope krystallinisch erschien. Die davon abgegossene Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdampfen ein weiches, an die Finger klebendes Harz; es schmilzt sehr leicht über der Licht-

Digitized by Google

flamme unter Verbreitung eines angenehmen Geruches, verbrennt mit stark russender Flamme; es löst sich wenig in kaltem, aber leicht in kochendem Alkohol und kaltem Aether auf.

Das pulverige Harz ist in kaltem Alkohol fast nicht, aber leicht löslich in Aether; nach der langsamen Verdampfung des letztern bildet es zuweilen ein deutlich krystallinisches Pulver; ausgebildete Kryställchen jedoch, wie bei meiner ersten Untersuchung, konnte ich dieses Mal nicht erhalten. Die alkoholische Lösung gerinnt nach dem Erkalten zu einer weissen flokkigen Gallerte, nach dem vollkommenen Austrocknen bleibt es wieder als ein wenig anhängendes, zwischen den Fingern kaum erweichbares Pulver zurück. Es schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten wachsartig ist; erhitzt man es stärker, so verbreitet es einen angenehmen wachsartigen Geruch und hinterlässt nach der Verbrennung nur eine sehr geringe Menge weisser Asche. — Bei der Erhitzung desselben in einer Glasröhre bildeten sich Dämpfe, die sich zu einem weissen Pulver verdichteten, zugleich entwickelte sich ein deutlicher Geruch nach brenzlichen Fettsäuren. Dieses Harz scheint sich demnach ziemlich genau wie Wachs zu verhalten und könnte deshalb Torfwachs genannt werden; das von Mulder untersuchte C Harz *) scheint mit demselben übereinzukommen.

c) Extraction mit Aether.

Der Rückstand von *b* wurde in einem Verdrängungsapparate mit Aether behandelt, es entstand eine gelblich gefärbte Tinctur, die nach Abdestillation des Aethers ein gelbliches pulveriges Harz zurückliess, welches an seinen Rändern mit einem zäheren Harze zusammenhing; in kaltem Alkohol war es unlöslich, in kochendem löste es sich mit Zurücklassung eines dunkleren Harzes auf. Die Tinctur gerann wie die Lösung des oben beschriebenen Harzes, nach dem Verdampfen blieb es aber nicht als ein Pulver zurück, sondern bildete harte spröde Stückchen.

Das in kochendem Alkohol unlösliche Harz war in kaltem Aether nur sehr wenig löslich, aber vollkommen in kochendem.

---

*) Dies. Journ. XVI. 495.

Digitized by Google

Ob jenes in kochendem Weingeist lösliche Harz auch ein eigenthümliches sei, lasse ich dahingestellt, während letzteres mit Bestimmtheit für ein solches angesehen werden kann und vielleicht das Mulder'sche D Harz (a. a. O.) ist. Der untersuchte Torf enthält demnach vier bestimmt verschiedene Harze:

1) ein braunes sprödes, in kaltem Alkohol mit rother Farbe lösliches Harz;

2) ein weisses pulveriges (krystallinisches), dem Wachse ähnliches, und

3) ein gelbes weiches, beide in kochendem Alkohol lösliche Harze;

4) ein sprödes gelbes, in kochendem Alkohol, nicht aber in Aether lösliches Harz.

Diese Resultate stimmen ziemlich genau mit denen von Mulder überein; es geht daraus hervor, dass der eigenthümliche Verwesungsprocess der organischen Substanzen bei der Torfbildung auch in ganz verschiedenen Gegenden gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Stoffe producire.

d) Extraction mit Aetzkalilauge.

Der Rückstand von *c* wurde mit Aetzlauge gekocht und die Dämpfe in ein Salzsäure enthaltendes Gefäss geleitet; es bildeten sich dicke Nebel von Salmiak, die Torfhumussäure war demnach zum Theil mit Ammoniak verbunden. Die gekochte Masse verhielt sich gegen Reagentien wie die Torfhumussäure, sie wurde in Wasser gelöst und durch Filtration von der Pflanzenfaser und der schwarzen unlöslichen Torfhumussäure getrennt, die nur wenig betrug.

In 1000 Theilen Torf sind enthalten:

Freie Quellsäure	0,001
gebundene Quellsäure (Kupfer)	0,003
in kaltem Weingeist lösliches rothes Harz	0,020
— — — zähes Harz	0,011
in heissem Weingeist lösliches Harz (Wachs)	0,026
in Aether lösliches Harz	0,009
in Kali lösliche Torfhumussäure	0,707
— unlösliche Torfhumussäure	0,113
lösliche u. unlösliche anorganische Substanzen, Wasser	0,110.

Digitized by Google

c) *Trockne Destillation.*

Bei der trocknen Destillation des Torfes geht im Anfange ein schwach riechendes Wasser über, dann folgt ein ungefärbtes Oel, indem sich zu gleicher Zeit eine grosse Menge weisse Dämpfe bilden, die sich zu einer butterartigen Masse verdichten; zuletzt destillirt ein dickes braunes Oel über. Dabei entwickelt sich viel brennbares Gas, welches mit blauer, mit einem leuchtenden Rande umgebener Flamme verbrennt. Nach meiner ersten Untersuchung bestand es zu $^2/_3$ aus kohlensaurem — mit einer Spur Schwefelwasserstoffgas, das übrige waren Kohlenwasserstoffgase.

Das Destillat wurde in einer Retorte bei sehr schwachem Feuer rectificirt, wobei ein schwach gelb gefärbtes Oel und ein etwas trübes, kaum röthlich gefärbtes Wasser überdestillirte, welches nicht auf Lakmuspapier reagirte, einen aromatischen stechenden Geschmack besass und wie brenzliche Tabaksflüssigkeit roch, sie enthielt sehr viel kohlensaures Ammoniak; das Oel wirkte auf einen Tannenspan etwas röthend. Durch Uebersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure wurde ein Harz in Flokken gefällt, während das oben schwimmende Oel eine braunrothe Farbe annahm.

Die in der Retorte rückständige hellrothe Flüssigkeit reagirte sauer, schmeckte herbe und gab mit Eisenoxydsalzen eine grüne Fällung; es findet sich demnach auch in den Destillationsproducten des Torfes eisengrünende Gerbsäure, wie ich diese ebenfalls in den Destillaten der Braun- und Steinkohlen nachgewiesen habe. Der in der Retorte zurückgebliebene Theer glich einem festen Fette, war schwarzbraun, löste sich trübe in kochender Kalilauge und wurde aus dieser Lösung durch Säuren als ein dunkelgraues Pulver gefällt; er scheint dem brenzlichen Torffett von Lampadius ähnlich zu sein und ist wahrscheinlich ein Gemisch von mehreren Brenzharzen. Die bei der Destillation erhaltene Kohle ist sehr pyrophorisch, denn als ich dieselbe nach Verfluss einer Stunde aus dem abgekühlten Kolben in die Wage schüttete, entzündete sie sich während des Wägens und verglimmte ziemlich schnell unter reichlicher Ammoniakentwickelung.

Da der Torf ziemlich reich an Stickstoff ist, so versuchte

Digitized by Google

ich, ob er vielleicht zur Bereitung von blausaurem Kali verwandt werden könne; ich glühte deshalb 500 Th. Torf, 250 Th. kohlensaures Kali und 120 Th. Eisenfeile zusammen in einem bedeckten Tiegel, übergoss die Kohle nach dem Erkalten mit Wasser und filtrirte die Lauge ab; diese war gelb gefärbt, schmeckte stark mandelartig, gab mit essigsaurem Eisenoxyd eine grüne Trübung, bei Hinzufügung von Salzsäure entstand ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau. Aus 500 Gr. Torf (416 Gr. trockner Substanz) erhielt ich 12 Gr. reines Berlinerblau.

Bei Vermischung der Lauge mit schwefelsaurem Eisenoxydul unter Hinzufügung von Salzsäure nebst einigen Tropfen Salpetersäure, bildete sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach Verfluss eines Tages dunkelroth erschien; diese Reaction rührte jedenfalls von Schwefelblausäure her. — Wurde die Lauge für sich mit Salzsäure übersättigt, so entstanden graue Flocken; diese erwiesen sich nach dem Trocknen vor dem Löthrohre als eine Kupferverbindung; oben habe ich bereits angegeben, dass in der wässrigen Abkochung des Torfes Kupfer angetroffen worden war, was ich einer zufälligen Verunreinigung zugeschrieben, — hier konnte diess nicht der Fall sein; nebst eisenblausaurem und schwefelblausaurem Kali hatte sich auch eine Kupferverbindung gebildet, die durch die Salzsäure so zersetzt wurde, dass Schwefelkupfer entstand.

Bei einem ähnlichen Versuche mit Holzkohle erhielt ich auch etwas blausaures Kali, obgleich die Menge so gering war, dass durch Behandlung der Lauge mit Vitriollösung und Salzsäure nur eine dunkelgrüne Lösung entstand; dabei machte ich die Bemerkung, dass, wenn der Schmelztiegel geöffnet wird, während die Kohle noch heiss ist, ohne jedoch zu glühen, wie bei der Verbrennung der Torfkohle, eine bedeutende Menge Ammoniak entstehe; der Geruch ist so stechend, dass man die Nase nicht lange über den Tiegel halten kann; an einem in Salzsäure getauchten Glasstabe entwickelten sich weisse Nebel von Salmiak. Die atmosphärische Luft scheint demnach durch ein sich in höherer Temperatur befinden des Gemisch von Kohle und Eisen (vielleicht auch Kalium) in Ammoniak verwandelt zu werden, wahrscheinlich durch die Zersetzung des Wasserdampfes in der Luft und durch Verbindung des frei werdenden Wasserstoffes mit dem Stickstoff; es scheint dieses Gemisch eine

Digitized by Google

ähnliche synthetische Wirkung hervorzubringen wie der Platinschwamm. Diese eigenthümliche Einwirkung des Gemenges auf die atmosphärische Luft kann bei weiterer Untersuchung auch in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit werden, indem dadurch das Ammoniak auf die billigste Weise in grosser Menge dargestellt werden könnte.

XXXVI.

Ueber die Unentzündlichkeit der Gewebe.

Von

A. MORIN.

(Journ. de Pharm. Mai 1841. p. 296.)

Seit langer Zeit ist das Publicum von der Idee zurückgekommen, dass die Gewebe durch Anwendung einer Substanz aus dem Mineralreiche, die selbst unverbrennlich ist, unverbrennlich gemacht werden könnten.

Man hat gefunden, dass die Wärme auf eine mit einem unverbrennlichen Ueberzuge bedeckte organische Substanz zersetzend wirkte, wie bei der Destillation in verschlossenen Gefässen, und sie also zerstörte.

Da aber das nothwendige Resultat dieser Zerstörung die Erzeugung eines sehr beträchtlichen Volumens von mehr oder weniger kohlehaltigen entzündlichen Gasen ist, so kann man sich nicht eines Zweifels an der Wirksamkeit der zur Bewirkung der Unentzündlichkeit der Gewebe angewandten Mittel erwehren.

Da sich eine Gelegenheit dargeboten hatte, einige Versuche darüber anzustellen, so ergriff ich dieselbe mit um so grösserem Eifer, als sie nach einem ziemlich grossen Maassstabe stattfanden. Es handelte sich um das Gezelt eines Dampfschiffes, welches dem Regen so wie auch den glühenden Kohlen ausgesetzt ist. Dieses bestand aus einer groben Hanfleinwand.

Ich versuchte zuerst die Wirkung des in verschiedenen Verhältnissen Kieselerde enthaltenden Wasserglases, und unter anderen das Wasserglas von Fuchs, welches zu den Theaterdecorationen zu München angewandt wurde und das nur in warmem Wasser löslich ist.

Digitized by Google

Ein Stück Zeug wurde mit der Glasauflösung befeuchtet und nachher getrocknet. Dieselbe Operation wurde mehrere Male wiederholt, ehe man den Punct erreichte, wo der Stoff, der Wirkung einer lebhaften Flamme ausgesetzt oder in eine Gluthpfanne gebracht, roth wurde und sich zersetzte, ohne sich selbst zu entzünden.

Ich bemerkte, dass, wenn man den unentzündlich gemachten Zeug mehrere Male handhabte, er nach und nach diese Eigenschaft verlor, was ich nur dem Umstande beimessen konnte, dass der Glasüberzug, womit er durchdrungen war, nach dem Trocknen nicht fest an dem Gewebe hing, sich nur darauf so befand wie Staub und daher zum Theil bei jeder Bewegung des Zeuges herabfiel.

Es würde daher interessant sein, zu wissen, ob die Theaterverwaltung zu München es nicht für nöthig befunden hat, den Glasüberzug der beweglichen Decorationen von Zeit zu Zeit zu erneuern, und, im Falle es nicht geschehen wäre, ob sie sich auf eine Eigenschaft verlässt, welche die Decorationen unter diesen Umständen nicht mehr besitzen.

Sobald ich überzeugt war, dass das Wasserglas keine andere Eigenschaft besitzt, als die Leinwand mit einer trocknen und zerreiblichen Mineralsubstanz zu tränken, welche als Staub davon abfallen könnte, so schien mir jede concentrirte Salzauflösung mit unlöslicher Basis, womit man die organische Substanz versähe und aus der man die Basis in allen inneren und äusseren Theilen des Gewebes fällte, Wirkungen erzeugen zu müssen, analog denen des Wasserglases, und dass diese Mittel je nach der Wahl der angewandten Substanzen den Vortheil der Wohlfeilheit und Leichtigkeit der Bereitung in allen den Fällen haben könnten, wo es sich um bewegliche Decken handelte, die gerieben werden müssen, wobei jedoch die Vorzüglichkeit des Glasüberzuges für alle unbewegliche Gegenstände anerkannt wird.

Wenn es sich um eine Leinwand handelte, die nicht dem Regen ausgesetzt wäre, so brauchte die Salzauflösung nicht gefällt zu werden. Das in alle Theile des Gewebes gebrachte Salz hätte auch Unentzündlichkeit erzeugt, und ich kann zur Unterstützung dieser Ansicht die Schwierigkeit anführen, mit der sich hölzerne Fässer verbrennen lassen, in denen Salz, besonders Seesalz aufbewahrt wurde, welches Chlormagnesium,

Digitized by Google

ein leicht zerfliessliches Salz, enthält, das mit Leichtigkeit in die Poren der Holzsubstanz eindringt.

Da der niedrige Preis eine unerlässliche Bedingung ist, so war die Wahl der Substanzen, die ich anwenden konnte, beschränkt.

Ich wandte zuerst Alaun an. Nachdem ich die Leinwand in einem concentrirten Bade dieses Salzes eingeweicht hatte, liess ich sie trocknen und tauchte sie in ein sehr verdünntes Ammoniak, um die Thonerde daraus zu fällen. Ich wiederholte diese Operationen mehrere Male, und als ich glaubte, dass die Leinwand mit Alaun gehörig geschwängert sei, liess ich sie trocknen. Der auf diese Weise zubereitete Zeug entflammte sich nicht ganz so leicht wie zuvor.

Es gelang mir nicht besser bei der Anwendung von zwei auf einander folgenden Bädern von Chlorcalcium und kohlensaurem Kali, welche durch ihre Zersetzung kohlensauren Kalk erzeugten.

Die so merkwürdige Eigenschaft des Alauns, auf den Geweben mehrere Farben zu fixiren, welche ohne dieses Mittel durch Waschen in Wasser zerstört oder entzogen würden, liess mich hoffen, in der Thonerde einen Körper zu finden, der geeignet ist, sich fest an die Leinwand anzuhängen. Da sich diese Ansicht nicht bestätigte, so verzichtete ich auf die erdigen Präparate. Ich dachte alsdann an die metallischen Präparate, von denen mehrere mit den meisten organischen Substanzen chemische Verbindungen bilden.

Ich versuchte zuerst das basische essigsaure Bleioxyd und bewirkte das Fällen durch drei verschiedene Körper, nämlich durch salzsaures Ammoniak, blosses Ammoniak und Alaun. Nach dem erstern Verfahren schwängerte ich die Leinwand mit Chlorblei, nach dem zweiten mit Bleioxyd und nach dem dritten mit schwefelsaurem Bleioxyd.

Diese drei Proben entflammten sich nach dem Trocknen nicht, obwohl sie lange Zeit über die Flamme gehalten wurden, sondern sie brannten langsam, und wenn ein Theil glühend geworden war, pflanzte sich das Feuer nur langsam in dem Zeuge seiner ganzen Ausdehnung nach fort, wie es der Fall bei gehörig bereitetem Zunder gewesen sein würde.

Da ich in den Bleipräparaten nur einen Theil der Eigenschaften, die ich suchte, fand und einen sehr bedeutenden Ue-

Digitized by Google

belstand, so versuchte ich das Zink. Nachdem ich die Leinwand mit einer grossen Menge von schwefelsaurem Zinkoxyd oder weissem Vitriol beladen hatte, fällte ich durch Ammoniak das Oxyd daraus.

Die erhaltene Probe entflammte sich nicht. Sie konnte verbrannt werden, aber die Entzündung pflanzte sich nicht weiter fort, wenn sie nicht durch ein anderes Feuer unterhalten wurde.

Nachdem ich in dem Zinkoxyde die Eigenschaften, welche ich suchte, gefunden hatte, nahm ich es zur Bereitung im Grossen an. Folgende Mengen fand ich angemessen:

Auf 45 Pfd. Leinwand wandte ich 16 Pfd. schwefelsaures Zinkoxyd in Broden und 36 Pfd. Wasser an und fällte daraus das Oxyd durch 6½ Pfd. Ammoniak von 16°, welches mit einer grossen Menge Wasser gemengt war, worin ich die Leinwand zu wiederholten Malen tränkte. Das Gewebe war mit 5—6 Pfd. oder mit $\frac{1}{9}$ seines Gewichtes Zinkoxyd beladen.

Diese Zubereitung hatte jedoch den weiter oben angegebenen Uebelstand, den die von dem Hrn. v. Saussure aus Paris gebrachten auch zeigen, dass sie nämlich beim Waschen vom Zeuge entfernt werden, was besonders bei einem dem Regen ausgesetzten Zeuge ein sehr bedeutender Uebelstand ist.

Um das Zinkpräparat oder jedes andere fester zu fixiren, versuchte ich die Eigenschaft des Gerbstoffes, die Gallerte unlöslich zu machen. In dieser Absicht schwängerte ich zuerst das Gewebe mit der Mineralsubstanz, die dazu bestimmt war, dasselbe unentzündlich zu machen. Hierauf belud ich es nach dem Trocknen mit einer Leimauflösung und liess es endlich durch ein Gerbstoff enthaltendes Bad gehen, indem ich meine Zuflucht zu einer der zahlreichen Substanzen nahm, welche diesen Körper liefern. Obwohl das Präparat, welches dazu dienen sollte, das Gewebe unentzündlich zu machen, durch das eben angegebene Mittel auf dem Gewebe besser haftete, so widerstand es doch dem längern Waschen nicht.

Offenbar schützen daher die Verfahrungsarten, die ich angegeben habe, die dem Waschen ausgesetzten Gewebe nicht unbedingt, und es ist nothwendig, sie von Zeit zu Zeit von Neuem mit mineralischer Substanz zu tränken, um sie gegen Entzündung zu schützen.

Eben diess ist bei Geweben der Fall, welche häufig

Digitized by Google

gerieben und zusammengefaltet werden müssen. Durch alle diese Bewegungen fällt ein geringer Theil der Mineralsubstanz ab, und es muss daher ein Zeitpunct eintreten, wo das mit einer allzu geringen Menge von unverbrennlicher Substanz beladene Gewebe in Flammen gerathen kann. Jedoch tritt diese Abnahme bei weitem nicht so schnell als bei dem Waschen ein.

Zur Erhaltung der Gewebe, des Papiers oder Tafelwerkes, wenn dieselben fest gemacht sind, scheint der Glasüberzug vollkommen seinen Zweck zu erfüllen.

In einigen Fällen könnte man mit dem besten Erfolge ein zerfliessliches Salz, z. B. Chlorcalcium, anwenden.

Endlich scheinen diese verschiedenen Substanzen keine andere Art der Wirkung zu haben, als dass sie die Verbrennung ziemlich langsam machen und die durch die Zersetzung der organischen Substanz gebildeten Gase keine Flamme erzeugen. Man begreift daher leicht, dass durch ihre Vermittelung die organische Substanz einem kleinen Feuer gut widersteht, und dass daher ein Funken, ein Stückchen Kohle darin ein Loch brennen können, ohne dass sich die Verbrennung fortpflanzt. Ist aber die Wärmequelle stark genug, um eine augenblickliche Zersetzung einer grossen Masse von organischer Substanz zu bewirken, so ist die Gasbildung beträchtlich, erfolgt augenblicklich und die Substanz kann sogar in Flammen gerathen. Die Unentzündlichkeit wird daher nicht absolut erlangt, sondern sie richtet sich nach der Intensität der Wärmequelle.

XXXVII.

Ueber ein besonderes Verhalten des bromsauren Kali's.

Von

J. FRITZSCHE.

(Vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Als ich bereits vor längerer Zeit bromsaures Kali in der Absicht erhitzte, sein Verhalten beim Schmelzen mit dem des chlorsauren zu vergleichen, beobachtete ich ein lebhaftes Verknistern des angewandten Salzes. Ich fand bald, dass diese

Digitized by Google

Erscheinung nicht durch Decrepitationswasser allein bedingt war, und indem ich nun Versuche zur Ausmittelung ihrer Ursache anstellte, gelangte ich zu den hier mitzutheilenden Resultaten.

Das bromsaure Kali, an welchem ich das Verknistern zuerst beobachtete, war aus einer kalt gesättigten Auflösung durch freiwilliges Verdampfen bei der gewöhnlichen Temperatur im Winter in einem Zimmer erhalten. Es zeigte ein so heftiges Verknistern, dass bei dem ersten obengenannten Versuche, welchen ich in einer engen, etwa einen Zoll hoch mit dem Salze angefüllten Glasröhre vornahm, eine kleine Explosion entstand, durch welche ein grosser Theil des Salzes mit einem kleinen Knalle aus dem Gefässe geschleudert wurde. Bei vorsichtigerem allmähligem Erhitzen ergab sich, das anfangs, zwischen 100 und 150°, eine kleine Menge Wasser ausgetrieben wurde, unter Decrepitationserscheinungen, welche jedoch bei weitem nicht so heftig waren als diejenigen, welche erst dann begannen, als ein in das erhitzte Salz gehaltenes Thermometer 260—280° zeigte; es zersprangen bei dieser letztern Temperatur die Krystalle unter lebhaftem Geräusch und wurden dabei mit grosser Kraft gegen die Wände des Gefässes geschleudert, wo sie nicht selten einen kleinen Ring oder Stern eines sehr zarten Pulvers zurückliessen. Als bei fortgesetztem Erhalten auf dieser Temperatur kein weiteres Verknistern mehr stattfand, war der grösste Theil des Salzes in ein Pulver verwandelt, welchem nur noch einzelne grössere Bruchstücke von Krystallen beigemengt waren; dabei hatte das vorher farblose Salz nicht selten eine gelbliche Farbe angenommen, welche es längere Zeit hindurch behielt, von welcher ich es jedoch unentschieden lassen muss, ob sie von anhängender organischer Substanz herrührte, oder dem verknisterten Salze eigenthümlich angehörte.

Die mikroskopische Untersuchung des erhaltenen Pulvers zeigte mir dasselbe aus formlosen Bruchstücken bestehend, welche keineswegs ebene Flächen hatten, sondern im Gegentheile auf ihrer Oberfläche wie zerfressen aussahen und auch bis in ihr Inneres vielfach zerklüftet zu sein schienen. Wenn sie vor dem Verknistern durchsichtig waren, so waren sie nach demselben um so undurchsichtiger, je vollständiger sie der erhöhten Temperatur ausgesetzt gewesen waren, und bei manchen Stücken sah man deutlich, wie das eine Ende in seiner Textur verändert

Digitized by Google

war, während das andere noch seine ursprüngliche Klarheit und Durchsichtigkeit beibehalten hatte.

Als ich nun so beschaffenes verknistertes bromsaures Kali auf dem Objectträger des Mikroskops mit Wasser befeuchtete und durch das Mikroskop (bei 200maliger Linearvergrösserung) betrachtete, gewahrte ich ein interessantes Phänomen, welches meine Vermuthung, dass mit dem Salze eine moleculäre Veränderung vorgegangen sein müsse, vollkommen rechtfertigte. Jedes Stäubchen des verknisterten Salzes nämlich zeigte eine heftige Gasentwickelung, welche von allen Theilen seiner Oberfläche ausging und vollkommen so sich ausnahm, als ob aus kohlensaurem Kalke in verdünnter Salzsäure Kohlensäure entwickelt würde. Noch ehe alles Salz verschwunden war, hörte die Gasentwickelung auf, begann jedoch von Neuem wieder mit gleicher Heftigkeit, als wieder frisches Wasser zugesetzt wurde, und weitere Versuche darüber ergaben, dass eine gesättigte Lösung des Salzes, welche sich bei solchen mikroskopischen Versuchen bald bildet, der Gasentwickelung gerade dadurch eine Grenze setzt, dass sie nichts mehr von dem Salze auflösen kann, dass folglich die Gasentwickelung nur in Folge der Auflösung erfolgt.

Das sich entwickelnde Gas war Sauerstoffgas.

Aus diesen Versuchen erhellt es nun zwar schon hinreichend, dass die Gasentwickelung nicht etwa durch mechanisch eingeschlossene und beim Auflösen frei werdende atmosphärische Luft hervorgebracht wird; man kann sich jedoch auch noch direct überzeugen, dass die atmosphärische Luft dabei gänzlich ausser dem Spiele ist. Legt man nämlich eine kleine Menge des verknisterten Salzes zwischen zwei Glasplatten in Alkohol, durch welchen die Gasentwickelung nicht hervorgerufen wird, und entfernt auf diese Weise alle mechanisch anhängende atmosphärische Luft, so erkennt man dann bei der mikroskopischen Betrachtung, dass das Salz keine oder wenigstens nur eine im Verhältniss zur Gasentwickelung sehr unbedeutende Menge atmosphärischer Luft eingeschlossen enthalten kann. Giebt man aber nun den Glasplatten eine etwas geneigte Lage und lässt den Alkohol durch ein paar Tropfen Wasser verdrängen, so sieht man von jedem Körnchen des Salzes in dem Augenblicke die Gasentwickelung beginnen, wo es vom

Digitized by Google

Wasser berührt wird. Wie lange die Gasentwickelung fortdauert, wenn man in dem eben genannten Versuche fortdauernd einen schwachen Strom Wasser zwischen den Glasplatten durchfliessen lässt, hängt davon ab, wie vollkommen das Salz verknistert ist; die kleinen Splitter entwickeln gewöhnlich so lange Gas, als noch etwas von ihnen sichtbar ist, während von den grösseren nicht selten ein durchsichtiger Kern zurückbleibt, welcher der Einwirkung der Hitze entgangen ist und keine Gasentwickelung mehr zeigt.

Bei den Versuchen zur Ausmittelung der Natur des sich entwickelnden Gases ergab sich zuvörderst, dass die Menge des Gases keineswegs so gross ist, als sie unter dem Mikroskope erscheint, oder dass es wenigstens schwer hält, auch nur einige Cubikcentimeter des Gases zu erhalten und aufzusammeln. Diess rührt zum grossen Theile daher, dass das Gas sich in der Flüssigkeit wieder auflöst, oder wohl richtiger, dass es von dem darin aufgelösten Salze wieder absorbirt und chemisch gebunden wird. Man kann sich davon sehr deutlich überzeugen, wenn man den Versuch zwischen zwei Glasplatten unter dem Mikroskope anstellt; namentlich wenn dann die Entwickelung durch die um das Salz gebildete Auflösung geringer zu werden anfängt, sieht man die sich entwickelnden Bläschen ziemlich schnell sich zusammenziehen und spurlos verschwinden, eine Beobachtung, wobei um so weniger von einer mikroskopischen Täuschung die Rede sein kann, als gerade auch die kleinsten Gasblasen in einer Flüssigkeit unter dem Mikroskope so überaus leicht zu erkennen sind. Auch die grösseren, im Anfange sich entwickelnden Gasblasen werden zwar allmählig wieder absorbirt, allein es geschieht diess viel langsamer, wahrscheinlich weil sie durch die Heftigkeit der Entwickelung zu weit aus der das Salz umgebenden Sphäre von concentrirter Lösung getrieben waren.

Ich fand nun ferner, dass die Gasentwickelung reichlicher ist, wenn man sich statt kalten Wassers des heissen bedient, und mit Hülfe desselben kann man sie auch dem blossen Auge sehr leicht so anschaulich machen, dass man nicht nöthig hat, erst zum Mikroskope seine Zuflucht zu nehmen. Man nimmt dazu ein zugeschmolzenes Glasrohr von ungefähr 1 Fuss Länge, und nachdem man darin Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt

Digitized by Google

hat, trägt man das verknisterte Salz ein. Jedes Körnchen lässt dann, während es in dem Wasser zu Boden fällt, einen Schweif von kleinen Gasblasen nach, welcher unwillkührlich an den Feuerschweif einer Rakete erinnert und auch, wenn man nur wenige Körnchen auf einmal einträgt, in Folge der Absorption des Gases fast eben so schnell verschwindet als dieser erlöscht. Auch mit kaltem Wasser kann man auf diese Weise die Gasentwickelung beobachten, allein die Schweife sind dann nicht so lang und deutlich, erkennbar sind sie aber auch auf einer mit Wasser benetzten Glasplatte, wenn man dieselbe nach dem Aufstreuen des Salzes neigt und entweder die Salzpartikeln oder die sich von ihnen entwickelnden Gasblasen von dem Strome fortführen lässt. In diesen letzteren Fällen sind jedoch die Blasen so klein, dass man schwerlich ohne die vorher unter dem Mikroskope gemachte Beobachtung durch sie auf die Gasentwickelung aufmerksam geworden sein würde.

Eine zur Untersuchung hinreichende Menge Gas erhielt ich auf die Weise, dass ich in ein zugeschmolzenes Glasrohr durch einen Kork einen Trichter einsetzte und, beide mit Wasser gefüllt, in ein mit heissem Wasser gefülltes Becherglas umstürzte; den Trichter seitwärts haltend, trug ich nun in das Wasser das verknisterte Salz ein und hielt dann schnell den Trichter über die Stelle, aus welcher die Gasblasen in die Höhe stiegen, wodurch sie sich in dem Glasrohre ansammelten. Man muss dabei eine grössere Menge Salz auf einmal eintragen und erhält dann mehr Gas, als wenn man dieselbe Menge nach und nach in kleinen Portionen einträgt; auch auf diese Weise aber erhielt ich aus mehr als einer halben Unze Salz nur 3—4 Cb. C. Gas, welche jedoch hinreichten, um es mit Bestimmtheit für reines Sauerstoffgas zu erkennen.

Nach der Heftigkeit der Entwickelung, wie man sie unter dem Mikroskope sieht, sollte man meinen, es müsse eine das Volumen des Salzes mehrfach übersteigende Menge Gas entwickelt werden, allein es ist mir nicht gelungen, in der Wirklichkeit so viel zu erhalten; ich habe jedoch diesen Punct, sobald ich die Natur des Gases erkannt hatte, nicht weiter verfolgt, weil jedenfalls die sich entwickelnde Quantität keine bestimmte und constante, sondern nach der Verfahrungsart wechselnde ist und mir daher nicht so wichtig erschien.

Es ist nun aber die Frage: was ist der Grund dieser Sauerstoffentwickelung und was geht beim Verknistern des bromsauren Kali's oder beim Erhitzen desselben bis nahe zu seinem Schmelzpuncte damit vor? Darauf haben mir zwar Versuche keine hinreichende Antwort gegeben, allein ich glaube dennoch, dass sich eine genügende Erklärung der mitgetheilten Erscheinungen geben lässt. Es scheint mir nämlich aus dem Ganzen klar hervorzugehen, dass wir es hier mit einer durch die Wärme bewirkten Metamorphose zu thun haben. Das verknisterte Salz kann kein bromsaures Kali mehr sein, denn dieses entwickelt bei seiner Auflösung in Wasser kein Sauerstoffgas; da es nun aber, wie Versuche ausweisen, beim Verknistern auch keinen Sauerstoff abgegeben hat, so haben sich wahrscheinlich seine Sauerstoffatome getheilt, und es ist in bromigsaures und überbromsaures Kali zerfallen. Das letztere kann wahrscheinlich im wässrigen Zustande nicht bestehen, es zerfällt daher beim Uebergiessen mit Wasser in sich auflösendes bromsaures Kali und sich gasförmig entwickelnden Sauerstoff, welchen das bromigsaure Salz mit Begierde aufnimmt; auf diese Weise wird daher das bromsaure Kali sogleich wieder restituirt, bis auf den verhältnissmässig sehr kleinen Theil natürlich, welcher der gasförmig weggegangenen Menge Sauerstoff entspricht, auch dieser aber wird an der Luft wieder zu bromsaurem Kali oxydirt.

In Uebereinstimmung mit dieser Erklärung ist folgender Versuch. Eine gewogene Menge des verknisterten Salzes, welche zuerst durch Erhitzen bis 107° getrocknet worden war, wurde unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln, um jeden Verlust zu vermeiden, verknistert. 0,370 Gr. hatten dabei nur 0,005 verloren, und zwar war wenigstens ein Theil dieser Menge Wasser gewesen, welches sich deutlich durch Beschlagen der Wände zu erkennen gegeben hatte. Das gebildete Pulver wurde nun in demselben Gefässe mit Wasser übergossen und nach beendigter Gasentwickelung, welche nicht unbedeutend war, die erhaltene Lösung in demselben Gefässe durch Darüberleiten trockner Luft im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der bei 100° getrocknete Rückstand wog 0,368 Gr. und hatte also nur 0,002 verloren, gab beim weitern Erhitzen keinen Wassergehalt zu erkennen und lieferte beim Schmelzen, ohne dass es vorher verknisterte, eine dem Gehalte des bromsauren Kali's entsprechende Menge Bromkalium.

Digitized by Google

Dieser Versuch beweist, dass beim Verknistern nichts entweicht, was auf die Constitution des Salzes von Einfluss sein könnte, und da nun ferner, wie ich mich durch Versuche hinreichend überzeugt habe, die Existenz einer niedrigern Oxydationsstufe des Broms als die Bromsäure keinem Zweifel unterliegt *), auch gerade der Umstand, dass alle Versuche, eine Ueberbromsäure hervorzubringen, gescheitert sind, ebenfalls zu Gunsten der obigen Erklärung spricht, so vereinigt sich in der That Alles, um diese Erklärung wahrscheinlich zu machen. Möge sie daher so lange als die richtige gelten, bis sie durch eine andere verdrängt wird. Vielleicht sind andere bromsaure Salze mehr geeignet, positiven Aufschluss darüber zu geben; ich habe jedoch unterlassen, sie in dieser Hinsicht zu untersuchen, weil sich, wie bekannt, ein anderer Chemiker mit dem Studium derselben beschäftigt.

Die bis hierher mitgetheilten Versuche waren alle mit einer und derselben Menge bromsauren Kali's angestellt, welche auf die oben angegebene Weise erhalten war, ohne dass ich die nähern Umstände bei der Krystallisation berücksichtigt hatte, und diese Menge war verbraucht oder wenigstens bereits verknistert, als ich die Erfahrung machte, dass nicht alles bromsaure Kali die Eigenschaft, zu verknistern, wenigstens nicht in so hohem Grade besitzt. Seitdem habe ich mir viele Mühe gegeben, wieder ein so stark verknisterndes Salz zu erhalten, und die deshalb zu verschiedenen Zeiten wiederholt angestellten Versuche waren es, welche mich mit der Bekanntmachung meiner Beobachtungen bis jetzt zögern liessen. Ich vermuthete, dass das bromsaure Kali dimorph sei, und dass die eine Krystallform die erwähnten Eigenschaften besässe, während sie der andern mangelten. Allein wie ich auch die Bedingungen beim

*) Man kann sie sich mit Kali verbunden sehr leicht verschaffen, wenn man Brom vorsichtig in kalt gehaltene Kalilösung unter fortwährendem Umrühren einträgt. So lange noch Kali vorwaltet, erhält man dann kein bromsaures Kali, sondern eine citronengelbe Flüssigkeit, welche nicht nach freiem Brom riecht und sich kochen lässt, ohne Brom abzugeben. Alkohol verursacht darin ein starkes Aufbrausen und benimmt ihr durch Bildung einer flüchtigen Verbindung Farbe und bleichendes Vermögen, verhält sich also gegen sie ganz so wie gegen Chlorkalk.

Krystallisiren abgeändert habe, immer habe ich das Salz nur in den Formen des regulären Systems krystallisirt erhalten; ob nun das Auftreten gewisser Flächen dabei von irgend einer Wirkung ist, muss ich den Krystallographen auszumitteln überlassen.

Es hat sich jedoch aus meinen Versuchen ergeben, dass, um ein stark verknisterndes und leicht sich metamorphosirendes Salz zu erhalten, zwei Bedingungen unerlässlich sind, und zwar, dass das Salz bei allmähliger freiwilliger Verdunstung krystallisire, und dass die Auflösung kein freies Alkali enthalte. Setzt man im Gegentheile einer Auflösung von bromsaurem Kali etwas freie Säure zu (ich nahm Essigsäure oder Schwefelsäure), so erhält man beim freiwilligen Verdampfen ein in ziemlich grossen wasserhellen Krystallen angeschossenes Salz, welches heftig verknistert und, darauf mit Wasser in der angegebenen Weise behandelt, reichlich Gas entwickelt.

Aus alkalischen oder heiss gesättigten Lösungen dagegen krystallisirtes, so wie ein aus einer kalt gesättigten Lösung durch starkes Erkälten niedergefallenes Salz und ebenfalls das beim unmittelbaren Zusammenbringen von Brom mit Kalilösung erhaltene, zeigen das Verknistern in auffallend geringerm Grade. Während man bei jenem die Verknisterung in einem Kolben über der Weingeistlampe unter fortwährendem Umschütteln so weit treiben kann, dass das Salz sich in feines Pulver verwandelt, und zwar ehe ein Theil desselben zu schmelzen anfängt, erreicht man diesen Punct nicht mit dem unter letzteren Bedingungen erhaltenen Salze, von welchem immer ein Theil in halbgeschmolzenem Zustande an das Gefäss anbäckt, ehe das Verknistern und die damit verbundene Metamorphose gehörig eintritt. In geringerm Grade, immer aber nur mehr äusserlich, ist jedoch auch dieses Salz dann metamorphosirt, und zwar, wie es scheint, nur deshalb nicht vollkommen, weil es einer höhern Temperatur zur Metamorphose bedarf. Davon überzeugt man sich, wenn man das Verknistern in einem Bade von kochendem Quecksilber vornimmt. Grosse Krystalle des stark verknisternden Salzes zerfallen dabei allmählig in kurzer Zeit vollständig zu feinem Pulver, während kleine Krystalle des schwach verknisternden Salzes oft kaum zu gröberem Pulver zerfallen und stets eine auffallend geringere Gasentwickelung zeigen.

Dieses verschiedene Verhalten lässt sich vielleicht ebenfalls

Digitized by Google

erklären, wenn man den Umstand zu Hülfe nimmt, dass bei der Metamorphose des stark verknisternden Salzes fast bis zuletzt noch Spuren von Wasser entweichen. Wenn bei diesem Entweichen auch nur eine mechanische Trennung stattfindet, so könnte es doch wohl sein, dass das aus dem Innern der Krystalle entweichende Wasser den zwar noch im Zustande der Ruhe befindlichen, aber durch die Erhitzung bereits in Spannung versetzten Atomen des Salzes einen Anstoss zur Umsetzung gäbe, welchen da, wo kein Wasser entweicht, erst die höhere Temperatur zu geben im Stande ist. Alle Erscheinungen zusammengenommen, scheint mir diess in hohem Grade wahrscheinlich, um so mehr, da sich dann Alles hinreichend erklärt.

Ich habe nun nur nochmals zu erwähnen, dass die beste Methode, sich ein stark verknisterndes Salz darzustellen, die ist, eine mit Essigsäure versetzte Lösung freiwillig verdampfen zu lassen. Das Verknistern geschieht am besten in einem Quecksilberbade und geht dann bei weitem besser von Statten als über freiem Feuer. Wenn ich oben 280° als die Temperatur angegeben habe, welche ein in das verknisternde Salz gehaltenes Thermometer zeigt, so versteht es sich von selbst, dass diese nicht die richtige sein kann, da auf diese Weise keine gehörige Berührung stattfinden kann; sie beträgt wahrscheinlich mindestens 350°. Wie weit man die Erhitzung treiben kann, ehe das Salz schmilzt, und ob es möglich ist, durch vorsichtiges Erhitzen auch das schwach verknisternde Salz vollständig zu metamorphosiren, habe ich leider wegen der Schwierigkeiten, höhere Temperaturen als die des kochenden Quecksilbers constant zu erhalten und zu messen, auszumitteln unterlassen müssen.

Digitized by Google

XXXVIII.

Ueber die freiwillige Bildung der Schwefelsäure bei den Schwefelquellen.

Von

ALPHONSE DUPASQUIER.

(Journ. de Pharm. Juin 1841. p. 348.)

Bekanntlich bilden sich in der Nähe der heissen Schwefelwässer von Aix in Savoyen geringe Mengen von Schwefelsäure. Man hat gefunden, dass die freiwillige Bildung dieser Sauerstoffsäure von der durch den Luftzutritt bewirkten Zersetzung der Schwefelwasserstoffsäure herrührt, die sich aus diesem Mineralwasser entwickelt.

Ich erkannte diese merkwürdige Thatsache und zeigte sie im Jahre 1834 an, zugleich mit de la Planche, Professor der Chemie zu Genf. Damals waren die Aerzte zu Aix mit der Existenz derselben ganz unbekannt und glaubten, wie wir, dass diess eine neue Beobachtung wäre. Indessen habe ich seitdem in Erfahrung gebracht, dass Fantoni vor länger als einem Jahrhundert bei denselben heissen Quellen von Aix freie Schwefelsäure gefunden hatte.

Seit den von de la Planche und mir gemeinschaftlich angestellten Untersuchungen sind in den wissenschaftlichen Journalen mehrere Abhandlungen über die freiwillige Bildung von Schwefelsäure erschienen. Dieselbe Thatsache wurde vor ungefähr 3 Jahren von Bonjean zu Chambéry untersucht. Dieser Chemiker hat sogar eine beträchtliche Menge von dieser Säure gesammelt, welche er durch Abdampfen auf die Dichtigkeit der käuflichen brachte. In diesem Zustande hatte sie das Aussehen und alle Eigenschaften derselben.

Man glaubt noch ziemlich allgemein, dass diese Thatsache den Wässern zu Aix eigenthümlich ist. Auch sagte Bonjean in seiner im Jahre 1838 erschienenen analytischen Arbeit, indem er von dieser freiwilligen Bildung der Schwefelsäure sprach: „So viel ich weiss, ist diese Säure in keinem andern heissen Bade als in dem zu Aix in Savoyen aufgefunden worden.“ (S. 93.)

Ich glaubte dagegen immer, dass die freiwillige Bildung dieser Sauerstoffsäure, welche von dem Zusammentreffen von Schwefelwasserstoffsäure mit dem Sauerstoffe der Luft herrührt und ohne Zweifel in ihrer Wirkung durch Wasserdampf un-

Digitized by Google

terstützt wird, sich nicht allein zu Aix wahrnehmen lässt, sondern dass dasselbe Phänomen nothwendiger Weise auch in der Nähe aller heissen Schwefelquellen, d. h. in allen den Fällen vorkommt, wo dieselben Elemente sich unter ähnlichen Umständen zusammen befinden.

Diese Meinung, welche natürlich aus der theoretischen Beurtheilung der Thatsachen hervorgeht, habe ich durch Beobachtung bestätigt gefunden. Auch habe ich die Absicht, in dieser Abhandlung zu beweisen, dass das Phänomen der freiwilligen Bildung von Schwefelsäure, welches als den Wässern zu Aix eigenthümlich angegeben wurde, eine allgemeine Thatsache ist, und dass sich diese Säure unaufhörlich bildet, nicht allein in der Nähe aller heissen Schwefelquellen, sondern auch bei denen, welche von Natur kalt sind.

Als ich mich im Jahre 1838 mit der chemischen Analyse des Schwefelwassers zu Allevard (Departement Isère) an Ort und Stelle beschäftigte, wollte ich mich überzeugen, ob sich nicht Schwefelsäure in der Gallerie bildet, worin dieses Mineralwasser fliesst, obwohl diess nicht wahrscheinlich zu sein schien, da dieses Wasser von Natur kalt ist. In der That dürfte man vermuthen, dass die heisse Beschaffenheit der Wässer zu Aix einen grossen Einfluss auf die Bildung dieser Säure hat. Niemand hatte übrigens bis jetzt den Gedanken gehabt, eine solche Untersuchung zu Allevard vorzunehmen.

Ein aufmerksames Studium der Orte liess mich bald erkennen, dass sich Schwefelsäure zu Allevard wie zu Aix bildet. Diess bestätigte auf eine merkwürdige Weise meine Meinung über die Allgemeinheit des an dem letztern Orte beobachteten Phänomens und bewies selbst, dass es den heissen Wässern nicht eigenthümlich ist.

Als ich eine Fackel in die Gallerie brachte, bemerkte ich in der That, dass zahlreiche Tropfen einer Flüssigkeit, die offenbar von der Verdichtung der Dämpfe des Mineralwassers herrührte, sowohl an dem schwarzen Kalkschieferfelsen, als in Spinnengeweben hingen, welche in reichlicher Menge darin vorhanden sind. Alle Tropfen, welche mit dem Kalkstein in Berührung gekommen waren, hatten keinen Geschmack. Diejenigen dagegen, welche durch das Spinnengewebe davon getrennt waren, zeigten eine starke saure Beschaffenheit. Dieser Un-

Digitized by Google

terschied lässt sich leicht daraus erklären, dass im erstern Falle die Säure durch den kohlensauren Kalk des Steines gesättigt war.

Ich wollte mich überzeugen, ob dasselbe Phänomen in den Badezimmern beobachtet werden könnte. In dieser Absicht brachte ich Streifen von Lakmuspapier mit dem Gips, welcher die Wände derselben bildete, besonders an den Puncten, wo er am feuchtesten war, in Berührung. Das Papier wurde sogleich roth. Ich befestigte auch einige dieser Streifen an das Glas der Fenster, andere wurden in der feuchten Luft der Badezimmer aufgehängt. Den folgenden Tag war das Reactionspapier sehr beträchtlich roth. Die Schwefelsäure bildet sich daher, ganz der Theorie gemäss, um die Badewannen durch das Ausströmen der Dämpfe des künstlich erwärmten Schwefelwassers, wie an der Quelle selbst durch die Dämpfe des kalten Wassers.

Als ich meine Untersuchungen in der Gallerie fortsetzte, fand ich auf der Oberfläche des mit den ausströmenden Dämpfen des Mineralwassers in Berührung gekommenen Kalkschiefers eine krystallinische Kruste von einer graulich-weissen Farbe, ohne auffallenden Geschmack, welche bei der Behandlung mit siedendem destillirtem Wasser eine Auflösung gab, die nach mehreren Versuchen alle der Schwefelsäure eigenthümliche Charaktere gab.

Diesen Charakteren zufolge musste ich aus diesen Untersuchungen schliessen, dass die Salzkrusten, welche aus dem Zusammentreffen der Dämpfe des Mineralwassers mit dem Kalkfelsen entstehen, aus viel schwefelsaurem Kalk und einer geringen Menge von schwefelsaurer Magnesia bestehen. Die von mir untersuchten Krusten enthielten keine Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul. Indessen begleitet dieses letztere Salz zu Aix die Krusten von schwefelsaurem Kalk, welche auch schwefelsaure Thonerde, aber keine schwefelsaure Magnesia enthalten. Dieser Unterschied in der Natur der Krusten hängt wahrscheinlich von der verschiedenen Zusammensetzung der beiden Kalkfelsen ab.

Es bildet sich also die Schwefelsäure von selbst bei der kalten Schwefelquelle von Allevard, wie bei der heissen Schwefelquelle zu Aix. Diess ist der erste Beweis für die Richtigkeit meiner Meinung über die Allgemeinheit dieses Phänomens. Andere Thatsachen, die seit meinen Untersuchungen über die

Digitized by Google

Wässer zu Allevard zu meiner Kenntniss gekommen sind, beweisen ebenfalls ihre Richtigkeit.

So z. B. als ich vor einiger Zeit das Werk von Fourcroy über das Schwefelwasser von Enghien, welches, wie das zu Allevard, kalt ist, durchstudirte, las ich mit einem lebhaften Vergnügen, dass sich durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes beim Zutritte der Luft Vitriolsäure bildet. „Die reine Luft," sagt dieser Gelehrte, „absorbirt das entzündliche Gas der hepatischen Luft und bildet bei ihrer Verbindung mit demselben Wasser. Alsdann setzt sich der Schwefel ab. Ein Theil dieses brennbaren Körpers scheint auch langsam zu verbrennen. Diess ist der Ursprung der Vitriolsäure, welche man in den Krusten findet, die das Gewölbe des Wasserbeckens bedecken." (S. 63.)

„Diese Säure," setzt Fourcroy weiter unten hinzu, „welche sich niemals in diesem freien Zustande auf den Steinen der Gebäude befindet, kann nur von dem Mineralwasser herrühren." (S. 305.)

Eben so schlagende Beweise für die Allgemeinheit der sowohl zu Aix als zu Allevard beobachteten Erscheinung finden sich in einer Abhandlung des Dr. Attumonelli über die Schwefelwässer von Neapel (Paris 1804), wie man sogleich aus folgenden Stellen dieses Werkes ersehen wird.

„Die Schwitzbäder von Agnano sind nicht blosse Dampfbäder, sie lassen auch Schwefelwasserstoff ausströmen, welcher daselbst verschiedene Basen findet und damit Verbindungen bildet, welche sich um die Löcher ansetzen, aus denen das Gas entweicht, wie z. B. Schwefel, schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxydul und dgl. mehr." (S. 118.)

Uebrigens sagt Dr. Attumonelli, dass die Solfatare viel Schwefelwasserstoff entwickelt, und an einer andern Stelle beschreibt er seine Umwandlung in Schwefelsäure, woraus die Umwandlung der umgebenden erdigen Substanzen in schwefelsaure Salze entsteht. Die letztere Stelle lautet folgendermaassen:

„Die Dämpfe der Solfatare enthalten viel Schwefelwasserstoff. Sobald er mit der atmosphärischen Luft zusammentrifft, zersetzt er sich. Schwefel fällt um die Spalten nieder, woraus das Gas entweicht. Indem sich ein Theil Schwefel mit dem Sauerstoffgase verbindet, bildet sich schweflige Säure, welche

zur Schwefelsäure wird, wenn sie noch mehr davon absorbirt hat. So bildet sich unausgesetzt Schwefelsäure, welche sich mit der Thonerde, dem Eisen und den kalkigen Substanzen verbindet. Es entstehen daraus drei schwefelsaure Salze, welche in dem Wasser von Pisciavelli aufgelöst sind, denn man findet an seiner Quelle dieselben Stoffe, welche in dem Krater und dem Trichter der Solfatare reichlich vorhanden sind." *(Attumonelli, Abhandlung über die Schwefelwässer von Neapel, S. 32 u. 33.)*

Die angebliche feste Schwefelsäure, welche Baldassari in einer Grotte über den Bädern von San Felippo auf dem Berge Amiata gefunden haben will, scheint blos von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes an der Luft herzurühren. Wenigstens ist die Quelle, welche in der Grotte strömt, worin sich diese Schwefelsäure befindet, heiss, säuerlich und schwefelhaltig. G. Santi *(Viaggio al monte Amiata)* betrachtet die vorgebliche feste Schwefelsäure als sauren schwefelsauren Kalk.

Nach dem, was so eben über die Schwefelwässer von Neapel gesagt wurde, ist nicht mehr zu zweifeln, dass die Schwefelsäure, welche in gewissen Gewässern anderer vulcanischer Länder, z. B. in Popayan, auf mehreren Inseln und besonders auf dem Mont Idienne auf Java aufgelöst ist, ihren Ursprung nicht allein der schwefligen Säure, welche durch Verbrennung von Schwefel sich bildet, sondern auch der Schwefelwasserstoffsäure verdankt, welche sich in der Nähe der Vulcane mit dem Wasserdampfe in reichlicher Menge entwickelt.

Ich hoffte in Anglada's Untersuchungen über die Schwefelwässer der Pyrenäen einige Angaben über die Bildung der Schwefelsäure in der Nähe der zahlreichen heissen Quellen dieses Landes zu finden; aber zu meinem grossen Erstaunen hatte er diese so merkwürdige Erscheinung nirgends erwähnt, was in der That von einem so guten Beobachter überraschen musste.

Jedoch entging dieses Phänomen dem Scharfsinne Fontan's nicht. „Man bemerkt," sagt dieser Chemiker, welcher die Quellen der Pyrenäen so sorgfältig studirt hat, „in den unterirdischen Höhlen, wohin die Wässer zu Aix gehen, ein Phänomen, das sich wegen der eigenthümlichen Beschaffenheit dieser Wässer in grosser Intensität zeigt, das aber diesem Orte, wie man mit Unrecht geglaubt hat, nicht besonders eigenthüm-

Digitized by Google

lich ist. Diess ist die freiwillige Bildung von Schwefelsäure, welche sich absetzt, indem sie Verbindungen mit dem Eisen, dem Kalk und der Thonerde bildet. „Ich hatte," setzt Fontan hinzu, „dieses Phänomen vor länger als 5 Jahren zu Bagnère-de-Luchon beobachtet und es in einer Abhandlung niedergelegt, welche im Jahre 1837 einer zu Luchon ernannten Commission überreicht wurde." *(Ann. de Chim. Juillet 1840.)*

Während des Septembers von 1839 besuchte ich die Schwefelquellen von Digne und Gréoulx (in den Niederalpen) selbst und fand bei denselben krystallisirte Krusten von schwefelsaurem Kalk in reichlicher Menge, die denen, welche ich gesammelt hatte, ganz ähnlich waren.

Nach allen diesen Beispielen kann man durchaus nicht mehr zweifeln, dass überall, wo sich Schwefelwasserstoff mit Wasserdampf beim Luftzutritt entwickelt, sich Schwefelsäure bildet. Ich füge noch bei, dass dieses Phänomen selbst bei Wässern beobachtet werden kann, bei denen die Existenz des Schwefelwasserstoffes gewissermaassen noch problematisch ist, weil diese Wässer, deren hepatischer Geruch übrigens sehr gering ist, essigsaures Bleioxyd weiss und nicht braun oder schwarz fällen. Diess ist der Fall mit dem Wasser, welches zu Aix in Savoyen Alaunwasser genannt wird, worin Bonjean nicht die geringste Spur von Schwefel entdecken konnte, der jedoch an dem Geruche dieses Mineralwassers etwas erkenntlich ist. Ich habe übrigens seine Existenz nachgewiesen, indem ich mich des Jods als Entdeckungsmittels des Schwefelwasserstoffes bediente.

Kurze Wiederholung.

Aus dem Vorhergehenden ziehe ich folgende Schlüsse:

1) Die freiwillige Bildung der Schwefelsäure ist kein Phänomen, welches diesem oder jenem Mineralwasser eigenthümlich ist, sondern eine allgemeine Thatsache, welche sich in allen den Fällen zeigt, wo der Schwefelwasserstoff im gasartigen Zustande mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf zusammentrifft. Sie bildet sich folglich bei allen Schwefelquellen. Diese Umwandlung der Wasserstoffsäure in eine Sauerstoffsäure findet sogar statt, wenn das Wasser nicht heiss ist, wie zu Enghien und Allevard, oder auch wenn es sehr wenig Schwefel enthält, wie z. B. bei dem sogenannten Alaunwasser zu Aix.

Digitized by Google

2) Die Menge der gebildeten Schwefelsäure richtet sich nothwendig nach der Entwickelung des Schwefelwasserstoffes und nach dem mehr oder weniger vollkommenen Zusammentreffen des Schwefelwasserstoffgases mit dem Sauerstoffe der Luft.

XXXIX.

Analyse zweier skandinavischer Mineralien.

Von

Dr. PLANTAMOUR.

(Bibliothèque univ. de Genève, No. 64. Avril 1841. p. 335.)

Aegirin.

Vor einigen Jahren fand Esmark in den Umgebungen von Brevig in Norwegen im Sienit ein Mineral, welches er als ein neues betrachtete. Da er es zuerst auf einer Insel im Meere angetroffen hatte, so gab er ihm den Namen *Aegirin* (von Aegir, dem Gotte des Meeres in der norwegischen Mythologie). Aeusserlich hat es das Aussehen eines Amphiboles. Tamnau entdeckte darin vermittelst des Mikroskops kleine schwarze Körner, die er entweder für Magneteisenstein oder Thorit hielt.

Zufolge meiner Analyse scheint es, dass diese schwarzen Puncte Titaneisen sind. Dieses Mineral enthält ausserdem Kali und Natron und scheint zu v. Kobell's Arfwedsonit zu gehören, worin der Kalk und die Magnesia des Amphiboles durch ein fixes Alkali ersetzt sind.

Der Aegirin besitzt eine schwarze, ein wenig in's Bräunliche fallende Farbe, aber seine Farbe kann vom Schwarzen in's Braune und Grüne übergehen. Geschlämmt ist er von grünlich-grauer Farbe. Sein Querbruch hat viel Unebenheiten, welche von dem ungleichen Brechen der durch die Spaltungsflächen hervorgebrachten Blättchen herrühren. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre giebt er hygroskopisches Wasser, durch welches ganz deutlich die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf Glas erzeugt wird. Auf Kohle für sich erhitzt, schmilzt er zu einer schwarzen undurchsichtigen und glasigen Perle. Mit Borax erzeugt er in der innern Flamme eine grüne durchsichtige Perle, wenn er nicht in zu grosser Menge vorhanden ist,

Digitized by Google

denn er löst sich darin in allen Verhältnissen auf und nimmt endlich eine schwarze Farbe an. Durch Zinn treten die Farben der Eisenoxyde wieder hervor. Er löst sich mit grüner Farbe in dem phosphorsauren Ammoniaknatron auf und lässt ein kieselerdiges Skelet zurück. Durch kohlensaures Natron wird er in grosser Menge aufgelöst und giebt eine braune undurchsichtige Perle.

Um die Zusammensetzung des Aegirins zu bestimmen, wurde er zuerst mit seinem vierfachen Gewicht von trocknem kohlensaurem Natron in einem Platintiegel geglüht, wodurch die Kieselerde, die Thonerde, die Titansäure, das Eisenoxyd, das Manganoxyd, der Kalk und die Magnesia bestimmt wurden. Die Titansäure wurde von dem Eisenoxyd dadurch abgeschieden, dass ihr Gemenge in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas bis zum Hellrothglühen erhitzt und nachher in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde, worin sich die geglühte Titansäure nicht auflöst.

Um das Natron und das Kali zu bestimmen, wurde das Mineral durch Fluorwasserstoffsäure zersetzt. Nach dem Austreiben der Kieselerde und dem Abscheiden der Thonerde, der Titansäure, des Eisenoxyds, Manganoxyds, des Kalkes und der Magnesia auf die gewöhnliche Weise, wurden die schwefelsauren Alkalien in Chlorüre umgewandelt. Zu diesem Zwecke wurde die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt gefällt, die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht. Die kohlensauren Alkalien wurden aufgelöst und vermittelst des Filters von der Kohle und dem kohlensauren Baryt abgeschieden, welche von der Zersetzung des Ueberschusses des essigsauren Baryts herrührten. Die Auflösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, bis zur Trockne abgedampft, bis zum beginnenden Rothglühen erhitzt und das Gewicht von dem Gemenge der beiden Chlorüre bestimmt. Die darin enthaltene Menge von Chlorkalium wurde durch Chlorplatin auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

Digitized by Google

Die Analyse gab:

				Menge des darin enthaltenen Sauerstoffes.	
Kieselsäure	46,571	$\ddot{S}i$	=46,571	24,400	
Thonerde	3,413	$\ddot{A}l_2$	= 3,413	1,594	
Titansäure	2,017	$\ddot{T}i$	= 2,017	0,801	
Magnesia	5,878	$\dot{M}g$	= 5,878	2,288	6,434
Kalk	5,913	$\dot{C}a$	= 5,913	1,651	
Kali	2,961	$\dot{K}$	= 2,961	0,502	
Natron	7,790	$\dot{N}a$	= 7,790	1,993	
Manganoxydoxydul	2,223	$\dot{M}n$	= 2,068	0,601	6,153
Eisenoxyd	27,160	$\dot{F}e$	=24,384	5,552	
Spuren von Fluor	—	Fl_2	—	—	
	103,926		100,995.		

In der zweiten Columne ist das Manganoxydoxydul und Eisenoxyd auf Manganoxydul und Eisenoxydul reducirt, so wie sie in dem Aegirin enthalten sind.

Wenn man das dem Titaneisen angehörige Eisenoxydul unbeachtet lässt, so findet man, dass dieses Mineral ein Thonerde-Bisilicat mit den gewöhnlichen Basen des Amphiboles ist, zu denen noch Kali und Natron hinzutreten und in welchen eine geringe Menge von Kieselerde durch Thonerde ersetzt wird, wie man bei den thonerdehaltigen Amphibolen angenommen hat.

Titaneisen aus den Umgebungen von Uddevalla.

Dieses Titaneisen ist grauschwarz, im Bruche dicht, ohne Spur von Krystallisation. Es besitzt einen schwachen Magnetismus. Wird es allein vor dem Löthrohre erhitzt, so schmilzt es, wenn man ein sehr gutes Feuer giebt, und wird in eine stahlgrüne Perle umgewandelt, welche nach dem Erkalten Spuren von Krystallisation zeigt. Diese Schmelzbarkeit des Eisenoxyds rührt von der durch die Flamme bewirkten Reduction eines Theiles dieses Oxyds in Eisenoxydoxydul, welches schmelzbar ist, her. Es löst sich in grosser Menge in dem phosphorsauren Ammoniaknatron auf und erzeugt die den Eisenoxyden eigenthümlichen Farben. Wird es mit ein wenig Zinn in der innern Flamme erhitzt, so nimmt die Perle durch die Anwesenheit der Titansäure eine dunkle granatrothe Farbe an.

Wenn man das gepulverte Mineral in einer Porcellanröhre

Digitized by Google

in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas bis zum Hellrothglühen erhitzt, so verliert es 24,549 p. C. Sauerstoff. Das in Wasser geleitete Gas setzte beim Heraustreten aus der Röhre Flocken von Kieselerde ab und das Wasser enthielt Spuren von Kiesel-Fluorwasserstoffsäure. Das Mineral wurde nach dem Glühen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Eisenoxyd auf gewöhnliche Weise bestimmt, wodurch ich erhielt:

Titaneisen	15,5598
Eisenoxyd	83,8573.

Wenn man von dem Eisenoxyd die dem Eisenoxydul, welches mit dem Titaneisen verbunden ist, entsprechende Menge von Eisenoxyd wegnimmt und Eisenoxydul und Eisenoxyd besonders schreibt, so ist die Zusammensetzung dieses Minerals:

Titansäure	15,5598
Eisenoxydul	11,3210
Eisenoxyd	71,2478
Verlust, Fluor, Kieselerde	1,8714
	100,0000.

Ich kann diese kleine Abhandlung nicht schliessen, ohne beizufügen, dass ich diese Analysen in dem Laboratorium von Berzelius angestellt und dabei seiner vortrefflichen Rathschläge mich bedient habe.

XL.

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen.

Von

F. VARRENTRAPP und H. WILL.

(Im Auszuge aus den Ann. der Chemie und Pharm. Bd. XXXIX.)

Die Schwierigkeiten und Unsicherheiten der gewöhnlichen Bestimmungsmethoden des Stickstoffes machten eine einfachere und zuverlässigere Methode zu einem von allen Chemikern gefühlten Bedürfnisse. Es boten sich im Allgemeinen nur zwei Wege dar, von denen der eine, die Bestimmung des reinen Stickstoffes im Gaszustande, dem Volumen nach, die seither gebräuchlichen Methoden umfasste, während der andere, seine Bestimmung in einer Stickstoffverbindung von bekannter Zusammensetzung, vielfältig versucht, jedoch zu einer Methode nicht ausgebildet wurde. Schon Dumas in seiner Untersuchung des Oxamids bestimmte den Stickstoffgehalt in der Form von Ammoniak, und die Ver-

Digitized by Google

suche von H. Rose liessen keinen Zweifel übrig, dass das Ammoniak in der Form von Platinsalmiak einer höchst genauen Wägung fähig war. Diess und directe Versuche von Hrn. Prof. Wöhler, welcher den Stickstoff der Harnsäure durch Verwandlung in Ammoniak und durch Wägung desselben als Platinsalmiak mit Genauigkeit zu bestimmen vermochte, Versuche, die durch Hrn. Prof. Liebig zu unserer Kenntniss kamen, flösste uns die Hoffnung ein, dass dieser Weg in irgend einer Weise bei allen stickstoffhaltigen Körpern zu einer sichern Methode führen müsse, und wir glauben, dass unsere Bemühungen mit dem vollkommensten Erfolge gekrönt worden sind.

Wir wollen nun in dem Folgenden eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen beschreiben, deren Ausführung eben so einfach und sicher als die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach dem Verfahren von Hrn. Prof. Liebig ist, bei gleicher Genauigkeit in den mit ihr zu erlangenden Resultaten.

Diese Methode gründet sich auf das Verhalten der stickstoffhaltigen organischen Materien gegen die Hydrate der Alkalien in höherer Temperatur, sie besteht in der Ausmittelung des *Gewichtes* des Stickstoffes in der Form von Ammoniak, d. h. von Platinsalmiak oder von metallischem Platin.

Schmilzt man eine stickstofffreie organische Materie mit Kalihydrat zusammen, so wird, wie Gay-Lussac gezeigt hat, das Wasser des Kalihydrats zerlegt; sein Sauerstoff tritt an den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Materie, während der Wasserstoff desselben sich in Gasform entwickelt. Die bei diesem kräftigen Oxydationsprocesse auftretenden Producte sind verschieden je nach der Temperatur, welcher man die Mischung ausgesetzt hat, sie wechseln je nach der Zusammensetzung oder Constitution der organischen Materie. Es genügt uns hier, hervorzuheben, dass bei stickstofffreien Materien *Wasserstoff frei wird*; dieser frei werdende Wasserstoff verbindet sich, wenn man eine stickstoffhaltige Materie derselben Zersetzung unterwirft, mit dem ganzen Stickstoffgehalte derselben und bildet Ammoniak. Man hat dieses Verhalten seither nur dazu benutzt, zu sehen, ob eine Materie überhaupt Stickstoff enthält oder nicht.

Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Melamin, Mellon u. s. w. wird zu Anfang der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwandt. Ein Theil des-

Digitized by Google

selben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffes der Materie zu Cyan zusammen, das sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetalle oder im letztern Falle mit dem Alkali selbst verbindet. Die Beständigkeit dieser Cyanverbindungen in höherer Temperatur liess nun vermuthen, dass bei solchen Materien nicht der ganze Stickstoffgehalt in Ammoniak überzuführen sei.

Directe Versuche haben uns aber gezeigt, dass bei Anwendung eines hinreichenden Ueberschusses des Alkalihydrats und einer nicht zu niedrigen Temperatur eine jede cyan- oder stickstoffhaltige Verbindung, welche den Stickstoff nicht in der Form von Salpetersäure enthält, in der Art zersetzt wird, dass man als Endproduct allen Stickstoff in der Form von Ammoniak wieder bekommt.

Schmilzt man Cyankalium, cyansaures Kali und Paracyan mit einem Ueberschusse von Kalihydrat in der Rothglühhitze zusammen, oder erhitzt man die nämlichen Körper mit einem nicht schmelzbaren Gemenge von Kali- oder Natronhydrat und ätzendem Kalk auf dieselbe Temperatur, so findet eine beträchtliche Ammoniakentwickelung statt, und in dem Rückstande lässt sich keine Spur von Cyan oder einer Cyanverbindung nachweisen. Es ist bei Anstellung dieses Versuches nothwendig, so viel von dem Alkalihydrat anzuwenden, dass aller Kohlenstoff der Materie durch den Sauerstoff des Hydratwassers oxydirt wird. Die Mischung muss wieder weiss werden. Je nach dem Reichthum der Materie an Kohlenstoff und je nach der Temperatur entwickeln sich bei dieser Zersetzung neben dem Ammoniakgase auch permanente Gase, wie Sumpfgas, ölbildendes Gas, Wasserstoffgas oder ein Gemenge derselben, und in manchen Fällen auch flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, wenigstens besitzen die bisweilen gebildeten ölartigen Tropfen ganz den Geruch dieses letztern Körpers.

Zu den an Stickstoff reichsten Körpern gehören das Melamin, das Mellon, das Cyan und seine Verbindungen. Sie enthalten aber alle in Bezug auf ihren Stickstoffgehalt so viel oder noch etwas mehr Kohlenstoff als nöthig ist, damit der durch seine Oxydation auf Kosten des Sauerstoffes des Hydratwassers frei werdende Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoff Ammoniak zu bilden vermag, ohne dass Stickgas unver-

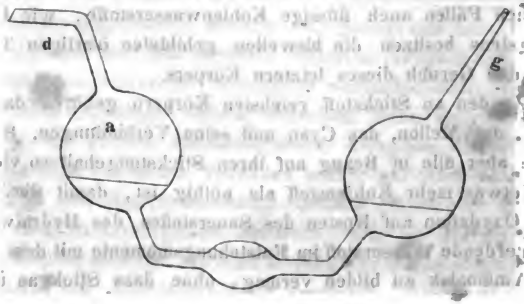
Digitized by Google

bunden bleibt. Bei einigen dieser Verbindungen, wie bei dem Mellon, das die Formel C_6N_8 besitzt, bei dem Melamin, $C_6N_{12}H_{12}$, geht die Zersetzung bei einer hinreichenden Menge des Alkalihydrats in der That vor sich, ohne dass eine Spur eines permanenten Gases gebildet wird. Aller Kohlenstoff wird in Kohlensäure, die in Verbindung mit dem Alkali bleibt, aller Stickstoff wird in Ammoniak verwandelt, das in Gasform entweicht.

Unsere, wie schon erwähnt, auf dieses Verhalten derjenigen stickstoffhaltigen Materien, welche dieses Element oder auch nur einen Theil desselben nicht in der Form von Salpetersäure enthalten, gegründete Methode besteht nun in der vollständigen Auffangung dieses Ammoniaks mittelst einer Säure und seiner *Wägung in fester Form*, als Platinsalmiak.

Wir wenden bei der Ausführung dieser Methode einen eben so einfachen Apparat an, als er bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung organischer Materien nach der Methode von Hrn. Prof. Liebig im Gebrauch ist.

Der Apparat besteht aus einer 16—18 Zoll langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, wie man es bei den gewöhnlichen Verbrennungen zur Bestimmung des Kohlenstoffes anwendet. Die Röhre ist an ihrem hintern Ende schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen und zugeschmolzen, das vordere Ende lässt man vor der Lampe am Rande glatt ablaufen. Sie ist von einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre nicht verschieden, ihre Weite braucht indessen weniger stark zu sein. Wir nehmen sie etwa 3 Linien weit. An das offene Ende befestigt man mittelst eines durchbohrten Korkes, der indessen nicht getrocknet zu sein braucht, luftdicht den in beistehender Figur abgebildeten Kugelapparat, der zur Absorption des gebildeten Ammoniaks



Salzsäure enthält. Die Form dieses Kugelapparates weicht von dem Liebig'schen Kaliapparate etwas ab. Dieser letztere würde ohne Zweifel den Zweck der Absorption am besten erfüllen; seiner Construction nach lässt er sich aber nicht leicht und vollständig auswaschen, was nach jedem einzelnen Versuche Bedingung ist. Die von uns gewählte Gestalt des Apparates erfüllt diese Bedingung vollkommen, ohne die Absorption des Ammoniaks deshalb unvollkommener zu machen. Es ist nämlich, da die Salzsäure das Ammoniak mit weit grösserer Heftigkeit absorbirt als das Kali die Kohlensäure, eine so vielfältige Berührung der Gase mit der Absorptionsflüssigkeit, die auf eine so sinnreiche Weise durch den Kaliapparat erreicht wird, bei den Stickstoffbestimmungen überflüssig.

Man füllt den Apparat durch Eintauchen der Spitze in Salzsäure von gewöhnlicher Stärke (von 1,13 spec. Gew.) und Aufsaugen der Luft so weit mit dieser Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in der Figur angedeutete Niveau erreicht.

Als Zersetzungsmittel der stickstoffhaltigen Materien, als Oxydationsmittel des Kohlen- und Wasserstoffes derselben, bedienen wir uns einer Mischung von *Kali-* oder *Natronhydrat* mit *ätzendem Kalk* in solchen Verhältnissen, dass sie, obwohl noch kräftig wirkend, in der Rothglühhitze nicht schmilzt, sondern nur schwach zusammensintert. Diese Mischung hat zugleich den Vortheil, dass sie leicht pulverisirbar ist, nicht sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und sich überhaupt wie Kupferoxyd oder chromsaures Bleioxyd handhaben lässt. Da das Natronhydrat seines kleinern Atomgewichtes wegen in einem gleichen Gewicht mehr Wasser, also mehr Oxydationsmittel enthält als das Kalihydrat, ferner weil die Mischung von Natronhydrat mit Kalk noch viel langsamer Feuchtigkeit aus der Luft anzieht als die von Kalihydrat mit der letztern Erde, und endlich noch, weil man auf 1 Gewichtstheil Natronhydrat nur 2 Gewichtsth. wasserfreien Kalkes bedarf, um ein in der Rothglühhitze nur schwach zusammensinterndes Gemenge zu erhalten, so haben wir in der letztern Zeit dieses dem Kalihydrat enthaltenden Gemenge vorgezogen. Auf 1 Gewichtsth. Kalihydrat sind 3 Gewichtsth. Aetzkalk nothwendig, um eine taugliche Mischung zu erzielen. Am leichtesten stellt man sich diese Mischungen dar, indem man den ätzenden Kalk mit Natron- oder Kalilauge von bekannter

Concentration löscht, dann in einem Tiegel glüht und fein zerreibt. Oder man zerreibt das geschmolzene und wieder erkaltete Natron- oder Kalihydrat schnell in einem etwas erwärmten Mörser und mischt es innig mit dem durch vorheriges Löschen und Glühen als feines Pulver erhaltenen Aetzkalk in den angegebenen Verhältnissen. Das Gemenge wird zur Verjagung aller Feuchtigkeit nochmals gelinde geglüht und in gut verschliessbaren Gefässen mit weiter Oeffnung aufbewahrt.

Wenn man die zu untersuchende, fein zerriebene stickstoffhaltige Materie getrocknet und gewogen hat, so füllt man die vorher gereinigte und trockne Verbrennungsröhre mit der Mischung von Alkali und Kalk zur Hälfte an, damit man ein bestimmtes Maass für die Menge hat, mit der man die zu analysirende Substanz mischen will. Die Quantität der letztern, welche man bei der Verbrennung bedarf, kann nach ihrem muthmaasslichen Stickstoffgehalt etwas verschieden genommen werden, jedoch ist es selten nöthig, bei stickstoffarmen Körpern mehr als 400 und bei stickstoffreichen Körpern weniger als 200 Milligr. zu nehmen.

Die Mischung der abgewogenen stickstoffhaltigen Materie mit dem abgemessenen Gemenge von Natron und Kalk wird in einem Porcellanmörser mit mattem Boden, den man vorher etwas erwärmt hat, durch ganz leichtes Umrühren mit der Pistille bewirkt. Beobachtet man diese beiden Vorsichtsmaassregeln genau, so ist man vor einem Verluste durch Hängenbleiben der Materie an den Wänden des Mörsers oder an der Pistille vollkommen gesichert. Wird die Mischung stark gedrückt oder gar erst in dem Mörser fein zerrieben, oder ist der Mörser nicht ganz trocken, so erleidet man Verlust an Materie, indem dann die Mischung an den Wänden des Mörsers haftet. Nachdem man auf die gewöhnliche Weise die Mischung in die Röhre gebracht hat, spült man den Mörser wiederholt mit etwas Natronkalk nach, füllt die Röhre damit bis etwa auf einen Zoll vor der Mündung und schiebt nun einen lockern Stöpsel aus vorher geglühtem Asbest vor. Dieser Asbeststöpsel bezweckt, ein möglicher Weise stattfindendes Ueberreissen von feinen Staubtheilchen durch die bei der Verbrennung sich entwickelnden Gase zu verhüten, was namentlich bei Anwendung des Gemenges von Kalihydrat und Kalk zu unrichtigen Resul-

taten Veranlassung geben könnte, in sofern das Kaliumplatinchlorid in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Ammoniumplatinchlorid vollkommen gleich ist. Auch in dieser Hinsicht ist die Anwendung von Natronhydrat der des Kalihydrats vorzuziehen, da das lösliche Natriumplatinchlorid aus dem Platinsalmiak durch Waschen entfernt wird.

Durch einen weichen, gut schliessenden Kork verbindet man nun den Salzsäureapparat mit der Röhre, welche die Mischung enthält, legt diese in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen und treibt durch Erwärmung der Kugel *a* mittelst einer glühenden Kohle etwas Luft aus, um sich zu versichern, dass der Apparat vollkommen schliesst. Ist letzteres der Fall, so bringt man durch Umgeben der Röhre mit glühenden Kohlen, gerade wie bei der Kohlenstoffbestimmung, zuerst den vordern Theil der Röhre, der nichts von der organischen Materie enthält, in's Glühen, damit bei dem nachherigen Vorschreiten mit der Verbrennung nichts unzersetzt überdestilliren kann. Der Kork muss so warm als möglich erhalten werden, damit er keine Feuchtigkeit zurückbehält oder aufnimmt, welche durch Absorption von Ammoniak einen Verlust von Stickstoff nach sich ziehen würde.

Sobald die Röhre roth glüht, rückt man mit dem Feuer weiter. Es bildet sich Kohlensäure aus dem Sauerstoffe des Hydratwassers mit dem ganzen oder theilweisen Kohlenstoffgehalte der Substanz; der frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoffe im Entstehungsmomente zu Ammoniak, das in Gasform entweicht. Zugleich entwickelt sich, je nach dem Gehalte der organischen Materie an Kohlenstoff, reines Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas, welche von der Säure nicht absorbirt werden und so den Gang der Verbrennung deutlich erkennen lassen.

Es ist hierbei zu beachten, dass die Verbrennung stets so schnell geleitet wird, dass fortwährend und ununterbrochen eine Gasentwickelung stattfindet. Man hat keine Sorge zu tragen, dass Ammoniakgas entweiche; die Absorption ist so vollständig und geht so rasch vor sich, dass man eher ein Zurücksteigen zu fürchten hat. Wenn die Entwickelung der Gase auch nur für kurze Zeit aufhört, so steigt die Flüssigkeit in die Kugel *a* zurück, und diess kann bei unachtsam geleitetem Feuer so heftig geschehen, dass ein Theil in die Röhre *d* und von dort

Digitized by Google

in die Verbrennungsröhre tritt, wodurch jedenfalls der Versuch unbrauchbar wird.

Nur sehr wenige Substanzen enthalten so viel Stickstoff, dass aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt werden muss, damit hinreichend Wasserstoff in Freiheit gesetzt werde, um mit allem Stickstoff Ammoniak bilden zu können. Wir kennen aber keine einzige stickstoffhaltige organische Materie, vorausgesetzt, dass der Stickstoff darin nicht in der Form von Salpetersäure vorhanden wäre, die nicht wenigstens hierzu Kohlenstoff genug enthielte. Dahin gehören, wie schon oben erwähnt, Mellon, Melamin u. a.; auch diese geben, so wie das Schwefelcyan, vollkommen genaue Resultate, wenn man dabei folgende Vorsichtsmaassregel in Anwendung bringt.

Da sich nämlich, wenn durch die erste Erhitzung die Luft zum grössten Theile aus dem Apparate verdrängt ist, fast reines Ammoniakgas entwickelt, so wird dieses von der Salzsäure mit solcher Heftigkeit absorbirt, dass, selbst wenn die der Röhre am nächsten stehende Kugel des Absorptionsapparates noch so gross ist, ein heftiges Zurückspritzen der Salzsäure bis in die Verbrennungsröhre fast unvermeidlich wird. Man beugt diesem Uebelstande sehr leicht vor, wenn man beim Mischen der stickstoffhaltigen Materie mit dem Natronkalke ein etwa gleiches Gewicht der erstern von einer stickstofffreien organischen Substanz, wie z. B. Zucker, beimengt. Dieser liefert bei seiner Zersetzung durch das Alkalihydrat permanente Gase, welche das Ammoniak gewissermaassen verdünnen, seine Absorption durch die Salzsäure etwas verlangsamen und so das Zurückspritzen der letztern in die Verbrennungsröhre gänzlich verhindern.

Nachdem man nach und nach die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht und die Gasentwickelung *völlig* aufgehört hat, welches eintritt, wenn alle auf der Oberfläche ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint, bricht man die hinten aufwärts stehende Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volumen der letztern an atmosphärischer Luft durch den Absorptionsapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak zu binden. Man kann dieses Durchsaugen der Luft mittelst einer auf die Spitze *g* des Absorptionsapparates aufgesetzten Kaliröhre bewerkstelligen, wodurch man vor den der

durchstreichenden Luft folgenden sauren Dämpfen vollkommen geschützt ist.

Das Weisswerden der Mischung in der Verbrennungsröhre ist aus dem Grunde Bedingung, weil das Ammoniak bei Berührung mit Alkali und Kohle in höherer Temperatur leicht blausaures Ammoniak, also Cyan bildet, was einen Verlust an Stickstoff in der Bestimmung zur Folge haben würde. Bei hinreichend starker Hitze verbrennt aber leicht alle Kohle und man hat die Bildung von Cyan durchaus nicht zu fürchten.

Diess ist das Verfahren, welches man bei der Ueberführung des Stickstoffes in Ammoniak bei festen organischen Materien zu befolgen hat. Die Anzahl der stickstoffhaltigen flüssigen organischen Verbindungen ist nicht sehr gross; ihre Verbrennung bietet indessen keine weiteren Schwierigkeiten dar, und man erhält bei der Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes nach unserer Methode eben so genaue Resultate wie bei den festen Verbindungen, immer vorausgesetzt jedoch, dass der Stickstoff darin nicht als Salpetersäure vorhanden ist.

Man verfährt mit den Flüssigkeiten gerade wie bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd; man bringt nämlich zuerst etwas von dem Natronkalk in die Verbrennungsröhre, hierauf das Kügelchen mit der bekannten Menge von Substanz, dessen Spitze man vorher abgebrochen hat, und füllt dann die Röhre mit dem alkalischen Gemenge. Zuletzt bringt man ebenfalls wieder einen lockern Asbestpfropf an.

Am sichersten und geregeltsten geht die Operation, wenn man zuerst das vordere Drittel der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmung des hintern Endes die Substanz aus der Kugel treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittlern Theile der Röhre, ohne dort auf einmal zersetzt zu werden, und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwickelung zu bewerkstelligen.

Nach vollendeter Verbrennung und nach dem Durchsaugen von Luft durch den ganzen Apparat entleert man den Inhalt des Absorptionsapparates durch die Röhre *g* in eine kleine Porcellanschale. Mittelst einer Spritzflasche bringt man in den Apparat vorerst etwas einer Mischung von Alkohol und Aether, womit man alle Theile desselben durch aufeinanderfolgendes Umschwen-

Digitized by Google

ken in den Kugeln in Berührung zu bringen sucht; die Flüssigkeit giesst man zu der salmiakhaltigen Säure und setzt nun das Auswaschen des Apparates mit Wasser so lange fort, bis es ohne saure Reaction daraus abfliesst. Das erste Ausspülen mit Alkohol bezweckt nur die Auflösung von bisweilen vorhandenem Kohlenwasserstoff, der die inneren Wände für das Wasser unbenetzbar macht und also das vollkommene Auswaschen erschwert. Selten bedarf man mehr als 1 — 1½ Unzen Flüssigkeit zur Entfernung alles Salmiaks aus dem Apparate.

Man setzt nun der salmiakhaltigen Flüssigkeit reine Platinchloridlösung im Ueberschusse zu und verdampft das Ganze in einem durch eine Spirituslampe geheizten oder überhaupt völlig vor Staub geschützten Wasserbade zur Trockne. Bei gut geleiteter Verbrennung fällt der so erhaltene trockne Platinsalmiak immer schön gelb aus; war die Materie sehr kohlenstoffreich oder schwer zu verbrennen, so besitzt der Platinsalmiak eine dunklere Farbe, indem sich die Salzsäure bei dem Abdampfen in Berührung mit dem vorhandenen Kohlenwasserstoffe schwärzt. Diese Farbe hat indessen auf das Resultat keinen Einfluss, vorausgesetzt, dass man eben so sorgfältig auswäscht.

Den trocknen Rückstand in der Porcellanschale übergiesst man nach dem Erkalten mit einem Gemenge von 2 Vol. starkem Alkohol und 1 Vol. Aether, worin der Platinsalmiak völlig unlöslich, das überschüssige Platinchlorid jedoch sehr leicht löslich ist. Man erkennt sogleich an der entstehenden gelben Färbung der Flüssigkeit, ob man einen Ueberschuss von Platinchlorid zugesetzt hat. Ist die Flüssigkeit farblos, so fehlt es an letzterem.

Den Niederschlag bringt man nun auf ein bei 100° getrocknetes und in einem bedeckten Tiegel oder in einer Röhre gewogenes Filter. Man bewirkt diess am leichtesten und schnellsten auf die Weise, dass man die Schale nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit auf das Filter in etwas senkrechter Lage über letzteres hält und nun mittelst der Spritzflasche den schweren Niederschlag vollständig herausspült. Er wird auf dem Filter mit derselben Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit farblos ist, keinen Rückstand mehr hinterlässt oder nicht mehr sauer reagirt. Der völlig ausgewaschene Niederschlag wird dann sorgfältig bei 100°C. ge-

Digitized by Google

trocknet, wieder in einem bedeckten Tiegel oder in einer Röhre gewogen und aus seinem Gewicht die Quantität des Stickstoffes berechnet. Man thut gut, zur Controle dieser Wägung den Platinsalmiak vorsichtig zu glühen und aus dem erhaltenen Platin den Stickstoffgehalt wieder zu berechnen. Der Platinsalmiak war rein, wenn bei vorsichtiger Zersetzung der Stickstoffgehalt, welchen man aus dem erhaltenen Platin berechnet, nicht merklich von dem erstern differirt.

Bei diesem Glühen des Platinsalmiaks thut man, wie diess schon H. Rose *) bei Gelegenheit der Bestimmung des Ammoniaks in den kohlensauren Verbindungen desselben anempfohlen hat, am besten, den Niederschlag in dem Filter eingewikkelt, mit aufgelegtem Deckel des Tiegels und anfangs bei sehr vorsichtiger Erhitzung zu zersetzen. Versäumt man diess, so erleidet man sehr leicht einen Verlust an Platin und folglich an Stickstoff, da dieses Metall von Salmiakdämpfen und Chlor sehr leicht mechanisch mit fortgerissen wird.

Wir haben ferner noch ganz besonders hervorzuheben, dass man sich zu dieser Art von Stickstoffbestimmung eines *vollkommen reinen Platinchlorids* bedienen muss. Es darf namentlich keinen Platinsalmiak aufgelöst enthalten, da dieser jedenfalls beim Verdampfen und Uebergiessen der Masse mit Alkohol und Aether unlöslich zurückbleiben und so das Gewicht des Platinsalmiaks oder Platins vermehren würde. Es ist schwer, den durch Zersetzung des reinen Platinsalmiaks erhaltenen Platinschwamm durch blosses Erhitzen von allem Salmiak zu befreien. Kocht man einen solchen Platinschwamm mit destillirtem Wasser aus, so giebt die abgegossene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd meistens einen nicht unbeträchtlichen Niederschlag von Chlorsilber. Es ist deshalb immer rathsam, den Platinschwamm vor der Auflösung in Königswasser wiederholt mit reinem Wasser auszukochen.

Wir halten es in der Ausführung für eben so einfach und für die Resultate noch zuverlässiger, den Stickstoff in der Form von Platinsalmiak zu wägen, als letztern durch Glühen in Platin zu verwandeln und daraus den erstern zu berechnen. Wägt man den Stickstoff als Platinsalmiak, so hat man für je 177 Th.

*) Ann. der Pharm. Bd. XXX. S. 45.

Digitized by Google

des erstern 2788 Th. des letztern auf der Wage, auf dieselbe Quantität Stickstoff aber nur 1233 Th. metallisches Platin. Die Wägungsfehler müssen also bei Platinsalmiak schon doppelt so gross sein, wenn sie einen gleichen Nachtheil auf das Resultat ausüben sollen wie bei Platin. Das Gewicht des Platinsalmiaks bleibt auch bei längerem Trocknen bei 100° constant, und das Filter verändert sich durchaus nicht, wenn derselbe *vollkommen* ausgewaschen war. Ist aber noch eine Spur freie Säure in dem Filter geblieben, so wird das Papier geschwärzt und leicht zerreiblich.

Wir haben nun nach der in dem Obigen ausführlich beschriebenen Methode eine Reihe von Analysen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, in welchen dieses Element zum grössten Theil schon mit Schärfe bestimmt war, ausgeführt. Wir haben zu diesen Analysen an Stickstoff sehr reiche und sehr arme, ferner durch Alkalien sehr leicht und schwieriger zersetzbare Verbindungen ausgewählt. Eine Vergleichung der von uns erhaltenen Resultate mit den daneben gestellten früheren zuverlässigen Analysen derselben Verbindungen wird jedem Chemiker die Ueberzeugung aufdringen, dass man nach dieser Methode den Stickstoffgehalt einer organischen Materie mit derselben Genauigkeit ausmitteln kann, als man diess für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch Verbrennung mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd im Stande ist.

I. Harnstoff. 0,4385 bei 100° getrockneten, nach der von Hrn. Prof. Liebig angegebenen Methode dargestellten Harnstoffes gaben uns 3,2315 bei 100° getrockneten Platinsalmiak. Diess entspricht an Stickstoff: 46,79 p. C. Berechnet: 46,76.

Der Harnstoff gehört seiner Constitution nach zu denjenigen Verbindungen, deren Stickstoffgehalt mittelst Kalihydrat am leichtesten in Ammoniak übergeführt werden kann.

II. Harnsäure. 0,412 bei 100° getrockneter Harnsäure lieferten 2,152 Platinsalmiak.

Diess entspricht 33,18 p. C. Stickstoff. Ber.: 33,37 p. C.

III. Taurin. 0,512 sehr schön krystallisirtes Taurin gaben 0,8865 Platinsalmiak. Diess entspricht:

Stickstoff 11,00 p. C. Ber.: 11,27.

Das Taurin erleidet, mit salzsaurem Gase in Berührung,

Digitized by Google

keine Veränderung, auch wenn es darin bis zum Schmelzen erhitzt wird.

IV. Oxamid. 0,4605 Oxamid gaben 2,2945 Platinsalmiak. Diess giebt 31,70 p. C. Stickstoff. Ber.: 31,8.

V. Caffeïn. 0,427 Caffeïn gaben 0,860 metallisches Platin. Diess giebt: Stickstoff 28,90 p. C. Ber.: 28,83.

VI. Asparagin. 0,319 bei 100° getrocknetes Asparagin gaben 1,069 Platinsalmiak. Diess entspricht:

Stickstoff 21,27 p. C. Ber.: 21,27.

VII. Melamin. 0,418 bei 100° getrocknetes reines Melamin gaben 4,3595 Platinsalmiak. Diess giebt:

Stickstoff 66,22 p. C. Ber.: 66,56.

Wir haben bei der Bestimmung des Stickstoffes in dem Melamin aus den schon oben berührten Gründen dem Gemenge von Natron und Kalk ungefähr ein dem des Melamins gleiches Gewicht reinen Zuckers zugesetzt.

VIII. Hippursäure. 0,341 bei 100° getrockneter Hippursäure gaben 0,185 metallisches Platin. Diess entspricht:

Stickstoff 7,78 p. C. Ber.: 7,82.

IX. Amygdalin.

I. 0,2345 Amygdalin lieferten 0,051 metallisches Platin.

II. 0,594 lieferten 0,277 Platinsalmiak.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	Ber.
Stickstoff	3,12	2,96	3,06.

X. Narcotin.

I. 0,223 schön krystallisirtes und bei 100° getrocknetes Narcotin gaben 0,0587 metallisches Platin.

II. 0,316 Narcotin in ausgezeichnet schönen Krystallen gaben 0,1795 Platinsalmiak.

Diess entspricht:

	I.	II.
Stickstoff	3,77	3,72 p. C.

Das Narcotin ist von Liebig, von Regnault und von Pelletier analysirt worden. Die von ihnen dafür aufgestellten Formeln weichen indessen von einander ab. Die procentischen Resultate sind:

Digitized by Google

	Liebig.	Regnault. I.	Regnault. II.	Pelletier.
Kohlenstoff	65,00	64,91	65,30	65,16
Wasserstoff	5,50	5,96	5,99	5,45
Stickstoff	2,51	3,46	3,46	4,31
Sauerstoff	26,99	25,67	25,25	25,08
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die hiernach berechneten Formeln verlangen:

Liebig. Aeltere Formel.	Liebig. Neuere Formel.	Regnault.	Pelletier.
$C_{40} = 65,27$	$C_{48} = 64,99$	$C_{46} = 65,60$	$C_{34} = 65,17$
$H_{40} = 5,32$	$H_{48} = 5,30$	$H_{44} = 5,60$	$H_{34} = 5,31$
$N_2 = 3,78$	$N_2 = 3,11$	$N_2 = 3,44$	$N_2 = 4,33$
$O_{12} = 25,63$	$O_{15} = 26,60$	$O_{13} = 25,35$	$O_{10} = 25,19$
100,00	100,00	100,00	100,00.

Der von uns gefundene Stickstoffgehalt des Narcotins stimmt, wie man sieht, am besten mit der von Liebig zuerst aufgestellten Formel überein. — Es sind ferner von Mulder *) bei Gelegenheit der Beschreibung seines Verfahrens zur Stickstoffbestimmung einige Analysen des Narcotins angestellt worden, welche ihm 3,03, 2,98, 2,73 und 2,44 p.C. Stickstoff gaben.

Da der Stickstoffgehalt, nach der von uns beschriebenen Methode bestimmt, eher etwas zu niedrig als zu hoch ausfällt, so halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass die von Hrn. Prof. Liebig zuerst für das Narcotin aufgestellte Formel die wahre ist.

XI. Piperin.

I. 0,478 Piperin gaben 0,324 Platinsalmiak.

II. 0,571 gaben 0,3875 Platinsalmiak. Diess entspricht:

	I.	II.
Stickstoff	4,61	4,31 p.C.

Das Piperin ist von Liebig, Pelletier und Regnault analysirt worden. Sie erhielten:

	Liebig.	Pelletier.	Regnault. I.	Regnault. II.
Kohlenstoff	70,72	70,41	72,03	72,33
Wasserstoff	6,68	6,80	6,72	6,84
Stickstoff	4,09	4,51	4,94	4,94
Sauerstoff	18,51	18,28	16,31	15,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

*) *Bulletin de Néerlande 1838. p. 81.*

Die auf diese Resultate berechneten Formeln sind:

Liebig.		Regnault.	
C_{40}	= 70,95	C_{34}	= 71,94
H_{44}	= 6,34	H_{38}	= 6,56
N_2	= 4,09	N_2	= 4,90
O_8	= 18,62	O_6	= 16,60
	100,00		100,00.

Atomgew. = 4308,9. Atomgew. = 3613.

Beide Formeln sind nach der Annahme berechnet, dass in 1 Aeq. Piperin 1 Aeq. Stickstoff enthalten sei, da man bis jetzt keine Verbindung desselben kannte. Wir suchten das Atomgewicht des Piperins durch den Versuch auszumitteln. Leitet man trocknes salzsaures Gas über reines Piperin, so färbt sich das weisse Pulver das letztern in dem Augenblicke, wo es mit dem Gase in Berührung kommt, schön citronengelb. Das Piperin nimmt dabei unter Erwärmung an Gewicht zu. Bei gelindem Erwärmen bis zum Schmelzen der Masse wird noch mehr salzsaures Gas absorbirt. Man bemerkt hierbei keine Abscheidung von Wasser. Die geschmolzene Masse ist durchsichtig, hellbräunlich-gelb und erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich weisses Piperin aus und die stark saure Auflösung enthält nur wenig Piperin. In Weingeist ist die Verbindung löslich.

I. 0,262 lufttrocknes Piperin nahmen beim Hinüberleiten von salzsaurem Gase, bis auch die zum Schmelzen erwärmte Masse keine Gewichtszunahme mehr erlitt, 0,036 = 13,74 p. C. Salzsäure auf. Vor dem Wägen wurde immer das in der Röhre befindliche Gas durch einen Strom trockner Luft verdrängt.

Als Atomgewicht des Piperins berechnet sich aus diesem Versuche die Zahl 3314.

II. 0,889 nahmen 0,116 salzsaures Gas auf. Das Atomgewicht des Piperins ist hiernach 3490.

Löst man die salzsaure Verbindung in Alkohol und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, nachdem man einen Ueberschuss von Platinchlorid zugesetzt hat, so erhält man als Rückstand eine schön orangegelbe, in kleinen Wärzchen krystallisirbare Masse, die in der Wärme und erst nach längerer Zeit wieder fest wird. Nach dem Auswaschen mit ätherhaltigem Weingeist, worin sie jedoch ziemlich löslich ist, und

Digitized by Google

Trocknen bildet sie ein citronengelbes Pulver. Dieses Pulver enthält Platin in chemischer Verbindung, es scheint sich jedoch beim Auswaschen zu zersetzen; man erhält bei der Bestimmung des Platins wechselnde Resultate und immer ein bedeutend höheres Atomgewicht für das Piperin, als beim Sättigen mit salzsaurem Gas.

Das in dem zweiten Versuche, welchen wir der angewandten grössern Quantität von Piperin wegen für den genauern halten, gefundene Atomgewicht ist von dem von Regnault berechneten nicht sehr verschieden, weshalb wir die von ihm aufgestellte Formel $C_{34}H_{38}N_2O_6$ für die richtige halten.

Das Piperin, welches in den chemischen Lehrbüchern bis jetzt als indifferenter Stoff aufgeführt wurde, gehört nun seinem Verhalten gegen salzsaures Gas und Platinchlorid nach den organischen Salzbasen an. Das salzsaure Piperin wird aber, ähnlich den Salzen des Narcotins und anderer schwächerer organischer Basen, durch Wasser in niederfallendes Piperin und in freie Salzsäure zersetzt.

XII. Brucin. Bei Gelegenheit der Bearbeitung des Artikels *„organische Basen“* in dem *Handwörterbuche der Chemie* veranlasste uns Hr. Prof. Liebig, die Bestimmung des Atomgewichtes des Brucins mit etwas grösseren Quantitäten des Platindoppelsalzes vorzunehmen, da die aus den früheren Bestimmungen abgeleiteten Zahlen nicht nahe genug mit einander übereinstimmten, um sie bei der Berechnung der Formel des Brucins mit Sicherheit zu Grunde legen zu können.

Wir theilen hier die Einzelheiten der Versuche mit, welche zu der an der erwähnten Stelle im Handwörterbuche schon aufgestellten Formel geführt haben.

Das zu unseren Versuchen verwandte reine und schwefelsaure Brucin war uns von Hrn. Prof. Liebig mitgetheilt worden; beide, in dem chemischen Laboratorium des Hrn. Medicinalrath Merck dargestellt, waren ausgezeichnet schön krystallisirt und vollkommen rein.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes stellten wir die Verbindung des salzsauren Brucins mit Platinchlorid dar, indem wir das schwefelsaure Salz mit Platinchlorid fällten und den gut ausgewaschenen, schön gelben Niederschlag in einer über 100° liegenden Temperatur trockneten, bis er, ohne Zersetzung zu

Digitized by Google

erleiden, keinen Gewichtsverlust mehr erlitt. Die zu den Analysen verwandten Niederschläge waren von verschiedener Bereitung, und um die Fehlerquellen so klein als möglich zu machen, nahmen wir Quantitäten von 0,800 bis 1,5 Gr.

I. 1,048 bei 130° getrocknetes Brucinplatinchlorid gaben 0,1725 metallisches Platin = 16,46 p. C.

II. 0,889 gaben 0,1475 metallisches Platin = 16,59 p. C.

III. 1,283, bei 120° getrocknet, gaben 0,212 metallisches Platin = 16,52 p. C.

IV. 1,497 bei 130° getrocknetes Brucinplatinchlorid gaben 0,2455 metallisches Platin = 16,50 p. C.

Diess giebt folgende Atomgewichte:

	I.	II.	III.	IV.
Brucinplatinchlorid	7492,7	7433,2	7460,0	7470,0
salzsaures Brucin	5374,1	5314,6	5344,0	5354,0
Brucin	4920,0	4860,0	4889,8	4896,8.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes des reinen Brucins wurde es einmal bei 100°, in einem zweiten Versuche zuerst lange bei 130° getrocknet und zuletzt auf 200° erhitzt.

I. 0,555 lufttrocknes Brucin verloren bei 130° 0,081 Wasser = 14,60 p. C.; von 130 — 200° nahm das Gewicht nicht mehr ab; das Brucin war völlig geschmolzen.

II. 0,661 verloren bei 100° 0,0865 Wasser = 13,09 p. C.

Zu den Stickstoffbestimmungen wurde bei zwei Versuchen krystallisirtes und bei dem dritten bei 130° getrocknetes, also wasserfreies Brucin genommen.

I. 0,267 krystallisirtes Brucin gaben 0,272 Platinsalmiak.

II. 0,170 krystallisirtes Brucin gaben 0,0795 Platin.

III. 0,189 bei 130° getrocknetes Brucin gaben 0,1025 Platin.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III. 130°.
Stickstoff	6,60	6,69	7,24.

Die von Liebig und Regnault bei der Analyse des trocknen Brucins erhaltenen Resultate sind folgende:

	Liebig.	Regnault.	
		I.	II.
Kohlenstoff	70,88	70,60	70,85
Wasserstoff	6,66	6,67	6,88
Stickstoff	5,07	7,05	7,09
Sauerstoff	17,39	15,68	15,18
	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Die mit Zugrundelegung der obigen Atomgewichtsbestimmungen aus dem Platindoppelsalze und den Stickstoffbestimmungen nach unserer Methode für das Brucin berechnete theoretische Zusammensetzung ist nun folgende:

			In 100 Th.	Gef.
44 At.	Kohlenstoff	3363,1	71,12	—
50 -	Wasserstoff	311,9	6,60	—
4 -	Stickstoff	354,1	7,48	7,24
7 -	Sauerstoff	700,0	14,80	—
1 At.	wasserfr. Brucin	4729,1	100,00	
7 -	Wasser	787,3	14,27	14,60.

Der berechnete Stickstoffgehalt beträgt in dem wasserhaltigen Brucin 6,42 p. C.

Wir haben ferner den Wasser- und Schwefelsäuregehalt des schwefelsauren Brucins bestimmt.

0,681 verloren bei 130° 0,085 Wasser = 12,33 p. C.

1,440 des lufttrocknen Salzes gaben 0,332 schwefelsauren Baryt = 8,87 p. C. Schwefelsäure.

Diess entspricht:

			Ber.	Gef.	
				Regnault.	V. u. W.
44 At.	Kohlenstoff	3363,1	62,94	62,77	—
52 -	Wasserstoff	324,4	6,07	6,53	—
4 -	Stickstoff	354,1	6,62	6,38	—
8 -	Sauerstoff	800,0	14,99	15,54	—
1 -	Schwefelsäure	501,2	9,38	8,78	8,87
1 At.	wasserfr. Salz	= 5342,8	100,00		
7 -	Wasser	787,3	12,84	12,00	12,33

1 At. kryst. Salz = 6130,1.

Das Brucinplatinchlorid hat folgende Zusammensetzung:

			In 100 Th.	Gef.
44 At.	Kohlenstoff	3363,1	46,05	—
52 -	Wasserstoff	324,4	4,45	—
4 -	Stickstoff	354,1	4,85	—
7 -	Sauerstoff	700,0	9,59	—
1 -	Platin	1233,3	16,88	16,59
6 -	Chlor	1328,0	18,18	—
		7302,9	100,00.	

Digitized by Google

Die von Hrn. Prof. Liebig *) für das Strychnin berechnete Formel ist $C_{44}H_{46}N_4O_4$. Die obige Formel des Brucins unterscheidet sich nun davon nur durch einen Mehrgehalt von 1 At. Sauerstoff und den Elementen von 2 At. Wasser. Es ist nämlich:

Brucin = $C_{44}H_{50}N_4O_7$
Strychnin = $C_{44}H_{46}N_4O_4$.

XIII. Harmalin. Hr. Prof. Göbel **) hat unter diesem Namen eine von ihm in den Samen von *Peganum Harmala* entdeckte, ihrem ganzen Verhalten nach sehr merkwürdige organische Base beschrieben und eine kleine Quantität davon an Hrn. Prof. Liebig zur Analyse übersandt. Wir theilen hier die Resultate der damit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig von uns angestellten analytischen Versuche mit.

Das Harmalin verliert bei einer Temperatur von 190° C. nichts an seinem Gewicht.

I. 0,325 gaben 0,874 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

II. 0,246 gaben 0,658 Kohlensäure und 0,150 Wasser.

I. 0,3015 gaben nach der Zersetzung mittelst Natronkalk zur Bestimmung des Stickstoffes 0,644 Platinsalmiak.

II. 0,342 gaben 0,7165 Platinsalmiak.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,35	73,96
Wasserstoff	6,76	6,77
Stickstoff	13,58	13,30
Sauerstoff	5,31	5,97
	100,00	100,00.

Die Auflösung des Harmalins in Salzsäure ist gelb; sie wird durch Platinchlorid gefällt unter Bildung des Doppelsalzes, welches alle organischen Basen mit dem Platinchlorid erzeugen. Der völlig ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzt.

I. 0,106 gaben 0,026 metallisches Platin = 24,52 p.C.

II. 0,260 gaben 0,063 Platin = 24,23 p. C.

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVI. S. 58.

**) Dieselben Bd. XXXVIII. S. 363.

Digitized by Google

Als Atomgewicht erhält man hieraus:

	I.	II.
Harmalin-Platinchlorid	5028	5089
salzsaures Harmalin	2909	2971
Harmalin	2454	2516.

Mit Zugrundelegung dieser Zahlenresultate berechnet sich für das Harmalin folgende Formel:

			In 100 Th.
24 At.	Kohlenstoff	1834,44	74,80
26 -	Wasserstoff	162,23	6,64
4 -	Stickstoff	354,08	14,48 *)
1 -	Sauerstoff	100,00	4,08
		2450,75	100,00.

Das Harmalin-Platinchlorid enthält:

			In 100 Th.	
			Ber.	Gef.
24 At.	Kohlenstoff	1834,4	36,51	—
28 -	Wasserstoff	174,7	3,48	—
4 -	Stickstoff	354,1	7,05	—
1 -	Sauerstoff	100,0	1,99	—
1 -	Platin	1233,3	24,54	24,52
6 -	Chlor	1328,0	26,43	—
		5024,5	100,00.	

Das Harmalin gehört zu den an Sauerstoff ärmeren organischen Basen; seine Formel liesse sich ausdrücken durch $C_{24}H_{24}N_4 + H_2O$; es verliert aber selbst bei einer Temperatur von 190° C. kein Wasser.

XIV. Fibrin, Albumin, Caseïn und Proteïn. In seiner Abhandlung über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreiches **) erwähnt Hr. Prof. Liebig einiger von uns ausgeführten Analysen des von ihm selbst dargestellten Pflanzenalbumins, Pflanzencaseïns u. s. w.

---

*) Der hier berechnete Stickstoffgehalt weicht beinahe um 1 p. C. von dem gefundenen ab. Diess kann nur davon herrühren, dass das analysirte Harmalin nicht völlig rein war, da die beiden Stickstoffbestimmungen unter sich ganz gut stimmen. Die uns zu Gebote stehende Quantität war indessen zu gering, um sie einer weitern Reinigung unterwerfen zu können. V. u. W.

**) S. Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 145.

Digitized by Google

Wir theilen hier die Einzelheiten der Versuche mit, zugleich mit einigen Stickstoffbestimmungen des Proteïns, des Serums und des Thierfibrins.

Pflanzenalbumin. 0,471 gaben 1,165 Platinsalmiak.

Pflanzenfibrin. 0,400 gaben 0,927 Platinsalmiak.

Pflanzencaseïn, schwefelsaures (Legumin). 0,366 gaben 0,258 Wasser und 0,6805 Kohlensäure.

0,441 gaben 1,006 Platinsalmiak.

Die hieraus berechneten procentischen Resultate sind folgende:

	Pflanzen-albumin.	Pflanzen-fibrin.	schwefelsaures Caseïn.
Kohlenstoff	—	—	51,41
Wasserstoff	—	—	7,83
Stickstoff	15,70	14,71	14,48.

Pflanzencaseïnkali. 0,3635 gaben 0,674 Kohlensäure und 0,2215 Wasser.

0,476 gaben 0,5755 Platinsalmiak.

Diess entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	51,24
Wasserstoff	6,77
Stickstoff	13,23.

Das von uns analysirte Proteïn und Thierfibrin war von Hrn. Dr. Scherer dargestellt.

Proteïn. I. 0,258 gaben 0,295 metallisches Platin.

II. 0,2795 gaben 0,3255 metallisches Platin.

Thierfibrin. I. 0,328 gaben 0,3639 Platin.

II. 0,2722 gaben 0,307 Platin.

Thieralbumin aus Blutserum. 0,314 gaben 0,754 Platinsalmiak.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	Proteïn.		Thierfibrin.		Thieralbumin.
	I.	II.	I.	II.	
Stickstoff	16,49	16,71	15,90	16,15	15,28.

Das Verhältniss von Kohlenstoff zum Stickstoff in diesen Materien ist nach Mulder:

	Proteïn.	Fibrin.	Albumin.
Kohlenstoff	55,29	54,90	54,70
Stickstoff	16,01	15,89	15,84.

Digitized by Google

XV. Saures äpfelsaures Ammoniak. Um zu sehen, ob Verbindungen, welche Ammoniak fertig gebildet enthalten, nach der von uns beschriebenen Methode ohne Verlust von Ammoniak zu analysiren sind, haben wir den Ammoniakgehalt des sauren äpfelsauren Ammoniaks bestimmt. Es ist bei solchen Verbindungen nur zu beachten, dass man die Substanz mit dem Gemenge von Natron und Kalk nicht *warm*, sondern *kalt* mengt, oder, da eine sehr innige Mischung nicht durchaus nothwendig ist, die gewogene Materie in der Röhre selbst mit einem Theile des Natronkalkes gut durcheinander schüttelt. Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dass man in Ammoniaksalzen das Ammoniak am einfachsten durch blosse Auflösung des Salzes in wenig Wasser und Fällen mit Platinchlorid unter Zusatz des Gemenges von starkem Alkohol und Aether, wie diess schon H. Rose ausführlich beschrieben hat, bestimmt.

0,584 äpfelsaures Ammoniak gaben 0,870 Platinsalmiak.

Diess entspricht in 100 Theilen:

Ammoniak	11,45 p. C.

Die Formel $2\,C_4H_4O_4 + \left.\begin{matrix}N_2H_8O\\H_2O\end{matrix}\right\}$ verlangt:

Aepfelsäure	76,88
Wasser	11,84
Ammoniak	11,28
	100,00.

XVI. Senföl. Als Beispiel für die Bestimmung des Stickstoffes in einer Flüssigkeit wählten wir das Senföl, dessen Zusammensetzung wir mit Sicherheit kennen.

0,2895 rectificirtes Senföl gaben 0,6565 Platinsalmiak, welcher letztere nach dem vorsichtigen Glühen 0,296 metallisches Platin zurückliess.

Diess giebt:

	Gef.	
	Als Platinsalmiak.	Als Platin.
Stickstoff	14,30	14,12.

Dumas und Pelouze *) fanden bei ihrer Analyse des Senföles 14,45 p. C. Stickstoff, sie hielten aber in Folge der unrichtigen Bestimmung des Schwefelgehaltes das Oel für sauer-

*) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. X. S. 324.

Digitized by Google

stoffhaltig. Löwig wies zuerst nach, dass das Senföl 32,1 p.C. Schwefel, folglich keinen Sauerstoff enthalte. Wir werden in einer künftigen Abhandlung zeigen, dass diess in der That der Fall ist.

Das Senföl hat folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	48,80
Wasserstoff	4,98
Stickstoff	14,12
Schwefel	32,10
	100,00.

Obige Stickstoffbestimmung stimmt hiermit so nahe überein, als man nur erwarten kann *).

Aus den vorstehenden zahlreichen Bestimmungen des Stickstoffes in Verbindungen, welche dieses Element in den verschiedenartigsten quantitativen Verhältnissen enthalten, ersieht man zur Genüge, dass dasselbe nach der von uns beschriebenen Methode als Platinsalmiak oder als metallisches Platin mit einer Schärfe bestimmbar ist, welche kaum etwas zu wünschen übrig lässt.

Wie schon erwähnt, lässt sich indessen diese Art von Stickstoffbestimmungen bis jetzt nur bei solchen Körpern in Anwendung bringen, welche keine Salpetersäure enthalten; sie giebt ferner ungenaue Resultate bei allen den Verbindungen, welche ihren Stickstoffgehalt der Einwirkung von Salpetersäure verdanken. Alle diese Materien zeichnen sich durch einen grossen Reichthum an Sauerstoff aus, der sich, bei ihrem Erhitzen für sich oder mit dem Hydrate eines Alkali's gemengt, zuerst und vorzugsweise auf den Kohlenstoff der organischen Materie

---

*) Hr. Prof. Liebig hat ferner nach der vorstehenden Methode einige Analysen von Isatin (dies. Journ. XXIV. 1.) ausführen lassen, welche folgende Resultate gaben:

I. 0,178 Gr. gaben 0,215 Platinsalmiak.

II. 0,2395 Gr. gaben 0,350 Platinsalmiak.

Diess giebt Stickstoff in 100 Theilen:

I.	II.	Ber.
9,32	9,28	9,55.

E.

Digitized by Google

wirft und denselben zu Kohlensäure oxydirt. Es wird bei Zersetzung dieser Verbindungen mittelst Kalihydrat nicht Wasserstoff genug frei, um allen Stickstoff in Ammoniak überzuführen.

Wir haben gefunden, dass, wenn man ein salpetersaures Salz, Salpeter z. B., bei Gegenwart einer stickstofffreien organischen Materie mit Kalihydrat oder dem nicht schmelzbaren Gemenge von Natronhydrat und Kalk zum Rothglühen erhitzt, ein grosser Theil des Stickstoffes als Ammoniak wieder erhalten wird. Diese Ammoniakbildung wächst bis zu einem gewissen Grade, als man die Quantität der zugesetzten stickstofffreien organischen Materie vermehrt.

Wir erhielten von 1,227 Salpeter, die, mit dem doppelten Gewicht Zucker vermischt, der Zersetzung mittelst Natronkalk unterworfen wurden, 0,626 Platinsalmiak, entsprechend 12,4 p.C. Salpetersäure.

Bei einem zweiten Versuche lieferten 0,304 Salpeter, mit ungefähr 3 Gr., also dem 10fachen Gewicht Zucker vermischt, 0,240 Platinsalmiak = 23,16 p.C. Salpetersäure.

Ein dritter Versuch gab von 0,151 Salpeter, mit 6 Gr. Zucker vermischt, 0,262 Platinsalmiak = 24,23 p.C. Salpetersäure.

Der Salpeter enthält aber 53,44 p.C. Salpetersäure.

Aus diesen Versuchen geht offenbar hervor, dass Stickgas und Wasserstoffgas, die sich im Entbindungsmoment begegnen, gleichgültig, ob sie in einer einzigen Verbindung oder in zwei verschiedenen Verbindungen enthalten sind, sich zu Ammoniak mit einander vereinigen. Wir haben zwar, wie bemerkt, nicht allen Stickstoff des salpetersauren Salzes als Ammoniak wieder bekommen, allein wir hoffen durch fortgesetzte Versuche auch für diese Classe von Verbindungen auf ein günstiges Resultat.

In einer andern Beziehung hat uns diese Beobachtung zu einer Reihe von Versuchen geführt, die zum Zwecke hatten, eine mögliche Fehlerquelle bei unserer Stickstoffbestimmung zu beseitigen; es ist diess die folgende:

Wenn es sich nämlich bestätigen sollte, dass, wie Desfosses angiebt, beim Hinüberleiten von Stickgas über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle sich Cyan bildet, so war auch Grund vorhanden, zu vermuthen, dass beim Zusammentreffen von Stickgas mit im Entstehungsmomente frei werdendem Wasserstoffgase sich Ammoniak bilde. Die Bedin-

Digitized by Google

gung hierzu wäre bei Ausführung einer Stickstoffbestimmung nach der beschriebenen Methode gegeben, und es konnte, wenn sich Ammoniak bildete, in dem Resultate der Analyse ein Ueberschuss von Stickstoff erhalten werden, von dem Stickgas der atmosphärischen Luft nämlich, welche die Verbrennungsröhre erfüllt.

Leitet man ein Gemenge von Stickgas und Wasserstoffgas, wie man es durch Zersetzung von Ammoniakgas in einer mit metallischem Eisen gefüllten glühenden Röhre erhält, also in dem Verhältnisse, wie sie Ammoniak bilden, über ein in einer Glasröhre rothglühendes Gemenge von verkohltem Weinstein und Kalk, über ein Gemenge von frisch geglühtem Kienruss und Natronkalk, oder endlich über die blosse Mischung von Natron und Kalk, wie wir sie zur Stickstoffbestimmung anwenden, so beobachtet man nicht die geringste Bildung von Ammoniak.

Die Gase wurden bei unseren Versuchen vorher durch concentrirte Schwefelsäure geleitet, sie waren also wasser- und ammoniakfrei; an das vordere Ende der zum Glühen erhitzten Röhre, welche die oben erwähnten alkalischen Gemenge enthielt, war ein Absorptionsapparat mit Salzsäure angebracht. Nach dem langsamen Durchleiten von ungefähr 3000 Cb.C. des Gasgemenges bei jedem Versuche hatte sich nicht so viel Ammoniak erzeugt, dass es als Platinsalmiak bestimmbar gewesen wäre.

Dieses Verhalten schliesst eine Fehlerquelle, durch welche ein Ueberschuss an Stickstoff nach unserer Methode erhalten werden könnte, gänzlich aus; erhält man bei einer Bestimmung einen Ueberschuss an Stickstoff, so ist die Ursache in der Reinheit der angewandten Materien, namentlich des Platinchlorids, zu suchen.

Digitized by Google

XLI.

Ueber Bleiweiss und Bleiweissfabrication.

Von

SCHUBARTH.

(Aus den Verhandl. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfleisses in Preussen, 1841. 3. Lfg.)

Ueber die chemische Zusammensetzung des Bleiweisses, ob es ein neutrales oder ein basisches kohlensaures Salz sei, sind in neuerer Zeit widersprechende Meinungen veröffentlicht worden. Robiquet und Pfaff erklärten das nach der ältern (sogenannten holländischen) Methode dargestellte Bleiweiss für ein basisches Salz, wogegen Bischof dasselbe als ein neutrales erkannte. Hiergegen sprechen die von Mulder angestellten Analysen und bestätigen die früheren Ergebnisse.

Mulder fand, dass holländisches Bleiweiss eine chemische Verbindung von neutralem kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat sei, welche einige unbedeutende fremde Einmischungen verunreinigen. Es bestand gutes Bleiweiss aus 11,66—67 Kohlensäure, 86,36—24 Bleioxyd und 2,46—43 Wasser ($\dot{P}bH+2\dot{P}b\ddot{C}$). Eine Sorte englisches Bleiweiss gab fast genau dieselben Zahlen.

Ein von Stratingh nach einer nicht bekannt gemachten Methode dargestelltes Bleiweiss, welches sich dadurch vor gewöhnlichem auszeichnete, dass es, ausser seinem schönen Weiss, seine Farbe an der Luft nicht verändert, bestand dagegen aus: 12,22 Kohlensäure, 85,74 Bleioxyd, 1,75 Wasser und 0,12 Essigsäure ($\dot{P}bH+3\dot{P}b\ddot{C}$).

Diese Bleiweisssorten absorbiren, wenn man sie in feuchtem Zustande der Einwirkung von kohlensaurem Gas aussetzt, etwas davon und nehmen dadurch sehr wenig an Gewicht zu, allein sie werden nicht in ein absolut neutrales kohlensaures Salz umgewandelt; die Kohlensäure treibt das chemisch gebundene Wasser nicht vollkommen aus.

Eine dritte chemische Varietät von Bleiweiss hat früher v. Bonnsdorff beschrieben. Man erhält dieselbe, wenn man Bleioxyd, mit Wasser übergossen, längere Zeit der Luft aussetzt. Das Bleioxyd schwillt auf und zerfällt zu einer in der Flüssigkeit sich leicht aufschwemmenden Materie. Das so erhaltene Bleiweiss besitzt keine Deckkraft. Es besteht nach

Digitized by Google

v. Bonnsdorff aus 86,51 Bleioxyd, 9,93 Kohlensäure und 3,55 Wasser ($\dot{P}b\,\dot{H} + \dot{P}b\,\ddot{C}$). Bei der Bekanntmachung der Notiz über dieses eigenthümlich zusammengesetzte Bleiweiss in dem Jahresberichte von Berzelius äusserte letzterer die Vermuthung, es möchte wohl diese Verbindung durch eine länger dauernde Einwirkung der Luft in neutrales kohlensaures Bleioxyd übergehen, das Hydrat ebenfalls kohlensaures Salz werden und dadurch die fehlende Eigenschaft des Deckens erlangen. Allein v. Bonnsdorff bemerkt darauf, dass dieses nicht erfolge, was auch mit den späteren Resultaten Mulder's (vgl. das Vorstehende) übereinstimmt, welcher fand, dass die Kohlensäure das chemisch gebundene Wasser vollständig auszutreiben nicht vermögend sei.

Die in den untersuchten Bleiweisssorten von Mulder entdeckten Verunreinigungen bestanden in dem Bleiweiss von Stratingh in etwas essigsaurem Bleioxyd, in dem gewöhnlichen holländischen Bleiweiss in einer Spur von Chlorcalcium, schwefelsaurem Bleioxyd, Schwefelblei und metallischem Blei. In dem Kremserweiss fanden sich Spuren von absichtlich zugefügter blauer Farbe, welche Indigo zu sein schien.

Das neutrale kohlensaure Bleioxyd wird dagegen theils durch Fällung eines Bleisalzes mittelst neutraler kohlensaurer Salze, oder eines basischen Bleisalzes durch kohlensaures Gas erhalten; es besteht aus 83,26 Bleioxyd und 16,74 Kohlensäure ($\dot{P}b\ddot{C}$).

Es sind also bis jetzt folgende vier verschiedene Sorten Bleiweiss durch genaue chemische Untersuchungen unterschieden worden:

1) Neutrales kohlensaures Bleioxyd (ohne Bleioxydhydrat) $\dot{P}b\ddot{C}$,

2) — — — mit Bleioxydhydrat, und zwar:

a) 1 Mischungsgewicht kohlens. Bleioxyd mit 1 Mischungsgew. Bleioxydhydrat, $\dot{P}b\dot{H} + \dot{P}b\ddot{C}$,

b) 2 Mischungsgew. kohlens. Bleioxyd mit 1 Mischungsgew. Bleioxydhydrat, $\dot{P}b\dot{H} + 2\dot{P}b\ddot{C}$,

c) 3 Mischungsgew. kohlens. Bleioxyd mit 1 Mischungsgew. Bleioxydhydrat, $\dot{P}b\dot{H} + 3\dot{P}b\ddot{C}$.

Mulder hält den Gehalt an Bleioxydhydrat im Bleiweiss für die Ursache der Farbenveränderung des letztern an der Luft, indem Schwefelwasserstoffgas auf das Bleioxydhydrat leichter

Digitized by Google

seinen Einfluss ausübt als auf das neutrale kohlensaure Bleioxyd. Ein Bleiweiss, welches die kleinste Menge Kohlensäure bei der Analyse lieferte, veränderte sich mit Mohnöl abgerieben am leichtesten und stärksten, während neutrales kohlensaures Bleioxyd selbst im Dunkeln unverändert blieb. Es scheint daher die Güte eines Bleiweisses desto höher zu stehen, je mehr es nur reines neutrales kohlensaures Bleioxyd ist, je weniger es Bleioxydhydrat enthält. Dass aber durch Behandlung mit kohlensaurem Gase letzteres nicht zersetzt und in ersteres umgewandelt werden könne, geht aus Vorstehendem hervor.

Ein anderer Grund der Verschiedenheit des Bleiweisses liegt, wie Payen und Ure gezeigt haben, darin, dass das neutrale, durch Präcipitation dargestellte kohlensaure Bleioxyd halbkrystallinisch, daher bis auf einen gewissen Grad durchsichtig ist, während das nach holländischer Weise dargestellte keine Krystallform besitzt (amorphes Bleiweiss) und, mit Oel abgerieben, undurchsichtig bleibt.

Sind nun diese Resultate der Untersuchungen richtig, so muss bei der Darstellung des Bleiweisses darauf hingearbeitet werden, 1) so wenig wie möglich Bleioxydhydrat neben dem kohlensauren Salze zu erzeugen, 2) das Salz in einem nicht krystallinischen Zustande zu erhalten.

Unter den verschiedenen Methoden der Bleiweisserzeugung, welche in der neuesten Zeit sehr vermehrt worden sind, — namentlich in England ist eine grosse Anzahl von Patenten auf verschiedene Methoden, Bleiweiss darzustellen, ertheilt worden, — verdient wohl die von Benson beschriebene besondere Beachtung. Dieselbe ist zwar durch das Dingler'sche *polytechnische Journal Bd. LXXIV. S. 223. Bd. LXXIX. S. 221* veröffentlicht worden, allein es schien mir nicht überflüssig, da ich auf meiner vorjährigen Reise durch England Gelegenheit hatte, in Birmingham die Fabrik zu besuchen, in welcher jene Methode ausgeübt wird, einige Mittheilungen darüber zu machen.

Die Fabrik von Gossage und Benson liegt ausserhalb der Stadt, etwa 2 englische Meilen von derselben entfernt, ist erst vor wenigen Jahren erbaut, zweckmässig und sehr elegant eingerichtet. In einer Abtheilung derselben findet die Scheidung des Bleies vom Silber statt. Das Blei von Nordwales enthält in der Tonne (20 engl. Ctr.) 10—30 Unzen Silber (das ärmste

englische Blei 3, das reichste 120 Unzen); Preis einer Tonne 19 Pfd. Sterl. Auf einem beweglichen Mergelherd wird in einem Reverberirofen ein Armtreiben vorgenommen. Neben dem Treibofen ist ein Herd zum Schmelzen des Bleies erbaut, von welchem aus das letztere kellenweise auf den Treibherd aufgegeben wird. Der zum Treiben nöthige Wind wird — wie überhaupt in England ganz allgemein geschieht — durch einen Centrifugal-Ventilator beschafft; Pressung desselben $3\frac{3}{4}$ Pfd. Das Gebläse versorgt gleichzeitig mehrere Oefen mit Wind. Alle 24 Stunden wird Reichblei ausgehoben, während die Glätte in einem steten Strome durch die Glättgasse abläuft; ist eine genugsame Menge Reichblei gesammelt, so wird ein Reichtreiben angestellt. Man gewinnt auf diesem Wege monatlich gegen 450 Unzen Silber. Die abgezogene Bleiglätte wird fein gemahlen und gesiebt; die zu beiden Operationen erforderlichen mechanischen Vorrichtungen werden, so wie überhaupt alle zur Fabrication nöthigen Maschinen, durch eine grosse Dampfmaschine in Bewegung gesetzt.

Um einen Theil des während des Abtreibens sich verflüchtigenden Bleioxyds wieder zu gewinnen, stehen die Treiböfen mittelst unterirdischer Canäle mit Nichtfängen in Verbindung, welche im Untertheile des sehr hohen, runden, schlanken Schornsteins angelegt sind. Von Zeit zu Zeit werden die Fänge geräumt, das aus denselben gewonnene schwefelsaure Bleioxyd, mit etwas Bleiglanz gemengt, in einem kleinen Flammofen geröstet und dadurch metallisches Blei gewonnen.

Die gemahlene und gesiebte Bleiglätte wird nun mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einem Teig angerührt; die dazu verwandte Menge Bleizucker ist sehr unbeträchtlich, etwa $1\frac{1}{2}$ vom Gewicht der Glätte. Der Teig kommt hierauf in eigenthümlich construirte horizontale hölzerne Behälter, in welchen er mit kohlensaurem Gase in Berührung gebracht wird. In dem grossen Mittelraume der Anstalt befindet sich nämlich ein langer hölzerner, in mehrere niedrige horizontale Abtheilungen getheilter Kasten; jede Abtheilung ist dicht geschlossen und empfängt kohlensaures Gas, welches durch Verbrennung von Coaks in einem eigens dazu angelegten Ofen

mit Ventilator erzeugt wird. Um das Gas abzukühlen, wird es durch in Wasser lagernde Röhren nach dem Kasten geleitet.

Um das Bleioxyd auf dem Boden der Behälter auszubreiten und stetig zu wenden, dienen geriffelte Walzen, welche über den Boden in gewissen Abständen hinter einander vermittelst Vaucanson'scher Ketten ohne Ende vorwärts und rückwärts gezogen werden. Die Bewegung der Ketten geschieht vermittelst Treibwalzen, die von einer stehenden Welle an der Vorderseite des Kastens in Umdrehung gesetzt sind. Der Wechsel in der Bewegung geschieht auf die bekannte Weise durch die Maschine.

Ist nun binnen einigen Tagen die Absorption des kohlensauren Gases durch den Teig vollendet, so wird derselbe mit Wasser in einem eisernen Behälter vermittelst einer mit Messern besetzten verticalen Welle gemengt und das Gemenge auf Mühlgängen mittelst Steinen vermahlen, sodann, mit Wasser vermengt, geschlemmt. Dabei bleiben die essigsauren Kupfer- und Eisensalze in Wasser gelöst, während sich das von diesen befreite Bleiweiss niedersenkt. Das Grobe wird nochmals vermahlen und geschlemmt. Das Bleiweiss, wenn es sich gehörig abgesetzt hat, wird aus den Sümpfen ausgestochen und in Trokkenstuben erst bei 230° F. (88° R.), dann bei etwa 300° F. (119° R.) getrocknet. Die Trockenstuben werden mit heisser Luft geheizt, welche theils durch die Coaksöfen, theils durch die Dampfkesselfeuerung ohne besondere Kosten erwärmt wird. — Die Fabrik erzeugt wöchentlich 50 Tonnen (1000 Ctr.) Bleiweiss; Preis 25 Pfd. Sterl. die Tonne.

Vergleicht man dieses Verfahren mit dem französischen Verfahren, Bleiweiss aus einer Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd durch kohlensaures Gas niederzuschlagen, so ergiebt sich, dass hier das Verfahren fast auf trocknem Wege stattfindet, während bei jenem auf nassem Wege operirt wird. Es wird nur eben so viel basisch-essigsaures Bleioxyd gebildet, als hinlänglich ist, um durch Vermittelung der Feuchtigkeit eine Zersetzung durch die Kohlensäure einzuleiten und durch die dabei ausgetriebene Essigsäure neue Partien Bleioxyd in ein basisch-essigsaures Salz zu verwandeln. Hierdurch kommt das Bleioxyd aus dem starren Zustande gar nicht heraus und kann also auch nicht wohl ein krystallinisches kohlensaures Salz liefern, sondern ein amorphes.

Digitized by Google

XLII.

Ueber die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers.

Dass der Rohrzucker nicht unmittelbar gährungsfähig ist, sondern vor dem Zerfallen in Kohlensäure und Weingeist in Traubenzucker übergeht, habe ich schon vor 4 Jahren durch Versuche nachgewiesen. Im ersten Bande meiner *organischen Chemie* habe ich diess an mehreren Stellen angegeben. Vergl. S. 327, wo ich anführe, dass, wenn die Gährung des Rohrzuckers unterbrochen werde, der noch vorhandene Zucker grösstentheils in Traubenzucker übergeführt sei; ferner S. 347, 361.

Löwig.

XLIII.

Guajacsäure.

Thierry hat im Guajacharze eine Säure gefunden, welche er mit diesem Namen belegt. Das Harz wird in Alkohol von 56° C. aufgelöst und $^3/_4$ der Lösung abdestillirt. Die vom Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit ist sauer. Man sättigt sie genau mit Baryt, womit die Säure ein lösliches Salz bildet. Die Salzlösung wird im Wasserbade concentrirt, dann mit Schwefelsäure zersetzt, wobei ein Ueberschuss vermieden werden muss, da dieser die Guajacsäure zersetzen würde. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Sirupsconsistenz abgedampft und der Rückstand in einem Kolben mit Aether digerirt, welcher die Guajacsäure auflöst und dieselbe beim Verdunsten an der Luft in Gestalt unregelmässiger warziger Körner hinterlässt. Die Säure wird zuletzt durch Sublimation in kleinen Portionen gereinigt. Sie wird auf diese Weise in Gestalt schöner Nadeln erhalten. Die Guajacsäure ist in Aether, Alkohol und Wasser löslich. Sie unterscheidet sich von der Benzoësäure und Zimmtsäure durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser, so wie durch ihr Verhalten zu einigen Salzen, worüber der Verf. nähere Angaben verspricht.

(Journ. de Pharm. Juillet 1841.)

Digitized by Google

XLIV.

Ueber Schwefelcyan.

Parnell *(Phil. Mag. Oct. 1840.)* hat eine Arbeit über diesen Gegenstand bekannt gemacht, in welcher er nachweist, dass das durch Zersetzung einer Lösung von Schwefelcyankalium mittelst Chlor erhaltene Schwefelcyan Wasserstoff enthält. Wir haben vor mehreren Jahren dasselbe Resultat erhalten, uns aber überzeugt, dass das auf dem angegebenen Wege bereitete Schwefelcyan keine constante Zusammensetzung hat, sondern als ein unreines Product betrachtet werden muss, das je nach dem Grade des Auswaschens verschiedene Zusammensetzung zeigt. Auch das daraus erhaltene Mellon besitzt keine constante Zusammensezzung. Liebig's Angaben über das Schwefelcyan beziehen sich bekanntlich nicht auf dieses Product, sondern auf das auf trocknem Wege erhaltene, welches natürlich keinen Wasserstoff enthalten kann. E. u. M.

XLV.

Verhältnissmässige Leuchtkraft des Baumöles und des raffinirten Rüböles.

Karmarsch und Heeren haben gefunden, dass gleiche Mengen Baumöl und raffinirtes Rüböl gleich viel Licht beim Brennen in Lampen hervorbringen.
(Mittheil. des Gewerbevereins im Königr. Hannover, 22. Lfg.)

XLVI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig. Juli.

Ueber einige durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë entstehende Producte. Von E. Schunck.

Beiträge zur chemischen Geschichte der Orseille und des Lakmus. Von R. Kane. (Uebersetzung.)

Ueber Darstellung und Zusammensetzung der Anthranilsäure.

Digitized by Google

Ueber einige Verbindungen des Zinnchlorids mit Chlormetallen. Von Bolley.

Ueber einige Verbindungen der Palladium-Haloïde mit Ammoniak. Von Fehling.

Bereitung des Spiräoles; Zusammensetzung des Apfelsinenöles; officinelles Jodkalium und Phosphorsäure; Wirkung der Kohle bei der Vegetation.

Dieselben. August.

Ueber die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreiches. Von J. Liebig.

Notizen chem. u. phys. Inhaltes. Von R. Böttger. (U. a. üb. Verzinnung u. Verzinkung des Kupfers auf nassem Wege, leichte Gewinnung von feinzertheiltem Kupfer und Silber, Methode, Kupfer und Messing auf nassem Wege mit Platin zu überziehen, Darstellung von Kupferoxydul, Benutzung des Phosphorwasserstoffgases in der Galvanoplastik, Verhalten des doppelt-chromsauren Kali's zur Traubensäure etc.)

Ueber das Schwefelcyan. Von Parnell. (Uebersetzung.)

Ueber Zusammensetzung des Inulins. Von Dems. (Uebersetzung.)

Ueber den Tempelbrunnen zu Rohitsch. Von Schrötter.

Beschreibung des Verfahrens, den Kohlensäuregehalt der Mineralwässer an der Quelle zu bestimmen. Von Schrötter.

Ueber Lithofellinsäure, einen Bestandtheil der Gallenconcremente. Von Göbel.

Zusammensetzung der Lithofellinsäure. Von Ettling u. Will.

Darstellung des Goldpurpurs. Von Bolley.

Reaction für phosphorige Säure, Verhalten von Wolframoxyd, Eisen- und Manganoxydul in Chlorgas, schweflige Säure als Reagens etc.

Dieselben. Sept.

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Körpern. Von Varrentrapp u. Will.

Beschreibung eines Verfahrens zur Bereitung von Schwefelkohlenstoff. Von Schrötter.

Ueber das flüchtige Oel, welches dem mittelst Roheisen entwickelten Wasserstoffgase den Geruch ertheilt. Von Schrötter.

Ueber die angebliche Verwandlung von Kohlenstoff in Kiesel und von Rhodium in Eisen. Von Tilley. (Nachweisung, dass die bekannten Zeitungsangaben auf grober Täuschung beruhen.)

Dieselben. Octbr.

Chemisch-physiologische Untersuchungen. Von J. Scherer.

Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflan-

Digitized by Google

zenreiches, des Albumins, des Gehirns und des Eigelbs. Von Bence Jones.

Ueber einige Doppelsalze der unterschwefligen Säure. Von Lenz.

Ueber eine neue Sauerstoffsäure d. Schwefels (S_3O_5). Von Langlois.

Untersuchung eines Harzes aus dem Copaivabalsam. Von Fehling.

Ann. der Physik. Von Pogyendorff. 1841. No. 6.

Untersuchung üb. die spec. Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper. (Zweite Abhandlung.) *Von Regnault.* (Schluss.)

Ueber das verschiedene Verhalten der verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser in Bezug auf Dichtigkeit. Von H. Kopp.

Bemerkungen über einige Harze. Von H. Rose.

Resultate der Prüfung des Kupferschiefers, so wie mehrerer damit vorkommenden Mineralien, auf Vanadin. Von C. Kersten.

Notiz über einen in Brauneisenstein und Bitumen umgewandelten Menschenschädel. Von C. Kersten.

Dieselben. No. 7.

Ueber Isomorphismus analoger Verbindungen ohne Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile. Von H. Kopp.

Thermochemische Untersuchungen. Von Hess.

Archiv der Pharm. Von Brandes u. Wackenroder. Mai 1841.

Ueber mehrere gallussaure Metallsalze. Von Bley.

Ueber Schwefelsäurebereitung aus Gips. Von Thaulow.

Dieselben. Juni 1841.

Die extractiven Materien. Von J. F. Simon.

Untersuchung eines eiterhaltigen Harns. Von R. Brandes.

Analyse der Salzsoole zu Neusalza. Von Wackenroder.

Analyse der neuerbohrten Salzsoole zu Artern. Von Wackenroder.

Dieselben. Aug. 1841.

Ueber Hesperidin. Von Jonas.

Literatur.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Dr. C. G. Lehmann, Privatdocenten an der Universität zu Leipzig. I. Bd. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. Rotterdam, bei A. Baedecker. 1842. 8. 377 S.

Digitized by Google

XLVII.

Ueber das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl.

Von

AUGUST CAHOURS.

(Ann. de Chim. et de Phys. Juillet 1841. p. 274.)

Bekanntlich bestehen die meisten flüchtigen Oele, so wie die fetten Oele, aus zwei Theilen, einem, der bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest, und einem andern, der bei dieser Temperatur flüssig ist. Da diese festen Oele gewöhnlich die Eigenschaft besitzen, zu krystallisiren und sich bei bestimmten Temperaturen zu verflüchtigen, so können sie als reine Stoffe betrachtet werden, während diess nicht der Fall mit den flüssigen Oelen ist, welche meistens aus Gemengen von mehreren Substanzen bestehen, die sich nur mit grosser Schwierigkeit von einander trennen lassen, wegen der Analogie der Eigenschaften, die sie besitzen, und weil sie sich unter dem Einflusse der Wärme leichter verändern. Mehrere dieser festen Oele, wie z. B. der Campher, das Coumarin, der feste Theil des Münzöles, sind sorgfältig studirt worden und zeigen sehr interessante Reactionen. In dieser Abhandlung habe ich mich 1) mit dem festen Theile des Anisöles, Fenchelöles und Sternanisöles, 2) mit dem Oele des bittern Fenchels *(fenouil amer)* beschäftigt.

Durch die auf das Sorgfältigste mit verschiedenen Exemplaren ausgeführten Analysen und durch vielfältige chemische Reactionen habe ich mich, wie ich in dieser Abhandlung zeigen werde, von der Identität der festen Oele des Anises, Sternanises und des Fenchels überzeugt. Sobald diese Sache erwiesen war, habe ich mich einzig und allein mit dem Anisöle beschäftigt, weil es diese feste Substanz in grösserer Menge und zu einem niedrigern Preise liefert. Aber alle in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen lassen sich eben so gut auf die anderen beiden Oele anwenden.

Um mir festes Anisöl im Zustande der Reinheit zu verschaffen, befolgte ich folgendes Verfahren: Rohes käufliches Oel, welches mehr als $^4/_5$ von dieser Substanz enthält, wurde zwischen doppelten Lagen von Löschpapier gepresst, bis das letztere nicht mehr fleckig wurde, worauf das Oel mit Alkohol

Digitized by Google

von 0,85 behandelt wurde, der es auflöst. Krystallisirt man es in Alkohol noch zwei- oder dreimal um, so erhält man ein vollkommen reines Product, welches folgende Charaktere besitzt: Es ist eine weisse Substanz, welche in äusserst glänzenden Blättchen krystallisirt. Ihr spec. Gew. ist fast dem des Wassers gleich. Es besitzt einen weit schwächern und angenehmern Anisgeruch als das rohe Oel. Es ist, besonders bei 0°, sehr zerreiblich, kommt gegen 18° C. in Fluss und bei 222° in's Sieden. Bei dieser Temperatur verflüchtigt es sich ganz, wobei es nur eine geringe Veränderung erleidet. Dessenungeachtet wird es gelb, und die Zahlen, welche man bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes erhält, entfernen sich ziemlich von denen, welche die Analyse giebt, so dass man in diesem Falle sich jener Bestimmung nicht als Controle bedienen kann.

Da ich erwartete, dass zwischen dieser Substanz und dem Campher eine Analogie bestehe, unterwarf ich sie einer genauen Untersuchung. Ich will hier in der Kürze die Reactionen angeben, welche sie beim Zusammentreffen mit den verschiedenen chemischen Agentien erzeugt. Wird die Substanz sehr lange Zeit dem Zutritte des Sauerstoffes oder der atmosphärischen Luft, mögen sie nun trocken oder feucht sein, ausgesetzt, so erleidet sie, so lange sie im festen Zustande ist, keine Veränderung. Wird sie aber im flüssigen Zustande erhalten, so verändert sie sich nach und nach und verliert endlich die Eigenschaft, zu krystallisiren. Setzt man den Versuch 2 Jahre lang fort, so wird sie endlich, wie Theodor v. Saussure bewiesen hat, verharzt.

Chlor und Brom reagiren kräftig auf diese Substanz und erzeugen Producte, welche von dem Oele durch Substitution abgeleitet werden. Die Aetzalkalien, in concentrirter Auflösung und siedend, äussern keine Wirkung auf sie, selbst bei einem mehrstündigen Zusammensein. Ihre weingeistige Auflösung verhält sich auf dieselbe Weise. Man kann selbst das Oel mit den im festen Zustande befindlichen Alkalien bei der Temperatur zusammenbringen, wobei es in's Sieden kommt, ohne dass es sich dadurch verändert. Wenn man aber der von Dumas und Stass in ihren Untersuchungen über die gegenseitige Wirkung der Alkalien und der Alkohole angewandten Methode folgt, so bemerkt man, dass das Oel sich verändert und ein eigenthüm-

Digitized by Google

liches saures Product giebt, welches ich unglücklicher Weise keiner Untersuchung unterwerfen konnte, da ich mir eine zu geringe Menge davon auf diese Weise erzeugen konnte. Ich begnüge mich, die Thatsache hier anzuführen, indem ich es anderen Chemikern, die glücklicher sind als ich, überlasse diese Substanz zu studiren.

Die starken Säuren, wie z. B. die Schwefelsäure, die Phosphorsäure u. s. w., wandeln sie in der Kälte in eine Substanz um, welche mit ihr isomerisch ist. Endlich erzeugen die oxydirenden Säuren, wie z. B. die Chromsäure und besonders die Salpetersäure, interessante Resultate, über welche ich mich weitläufiger auslassen will, wenn ich von der Wirkung der Salpetersäure auf das Oel besonders handeln werde.

Um das wirkliche Aequivalent des Anisöles zu finden, bestimmte ich die Dichtigkeit seines Dampfes. Fünf ziemlich mit einander übereinstimmende Versuche gaben mir Zahlen, welche mit den aus der Elementaranalyse abgeleiteten übereinkommen, wenn man das alte Atomgewicht des Kohlenstoffes annimmt und die Substanz mit chlorsaurem Kali verbrennt, die aber auf keine Weise mit dem neuen Atomgewicht übereinstimmen können. Ich war, wie ich bekennen muss, lange Zeit in Verlegenheit, denn die auf eine gezwungene Weise aus der Analyse und der Dichtigkeit des Dampfes sich ergebende Formel war ziemlich sonderbar, und diess hinderte mich lange Zeit, diese Resultate bekannt zu machen. Indem man die Dichtigkeit des Dampfes bei Seite setzt, welche in diesem Falle nicht als Controle dienen kann, und sich nur an die Zahlen hält, welche sich aus der Analyse ergeben und die sehr gut mit denen übereinstimmen, welche man aus der Absorption des Chlorwasserstoffgases ableitet, so wird man auf eine Formel geleitet, welche vor einigen Jahren von Dumas angenommen worden war und die dadurch merkwürdig ist, dass sie identisch ist mit der des römischen Kümmelöles, was gewiss nicht sehr in Verwunderung setzt, wenn man bedenkt, dass die beiden Samen, welche diese Oele geben, einer und derselben Familie, der der Dolden, angehören. Ich legte seit dieser Zeit grossen Werth auf das vergleichende Studium dieser beiden Körper, welche, wie man im Verlaufe dieser Abhandlung sehen wird, ganz verschiedene Reactionen geben.

Digitized by Google

Ich will jetzt die verschiedenen Resultate angeben, welche mir die Analyse dieser Substanz gegeben hat:

I. 0,400 festes Oel, durch zwei Krystallisationen in Alkohol gereinigt, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser 0,289
Kohlensäure 1,189.

II. 0,440 von demselben Producte gaben mir:

Wasser 0,320
Kohlensäure 1,306.

III. 0,520 einer andern Probe gaben mir:

Wasser 0,392
Kohlensäure 1,541.

IV. 0,360 festes Sternanisöl, durch zwei Krystallisationen in Alkohol gereinigt, gaben mir:

Wasser 0,264
Kohlensäure 1,069.

V. 0,385 festes Fenchelöl, welches einer ähnlichen Reinigung unterworfen worden war, gaben mir:

Wasser 0,279
Kohlensäure 1,144.

Diess giebt auf 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	81,08	80,91	80,82	80,98	81,03
Wasserstoff	8,00	8,08	8,36	8,15	8,02
Sauerstoff	10,92	11,01	10,82	10,87	10,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieses Resultat stimmt völlig mit der Formel $C_{20}H_{24}O_2$ überein.

C_{20}	=	1500	81,08
H_{24}	=	150	8,10
O_2	=	200	10,82
		1850	100,00.

Ich will das, was ich zu sagen habe, damit beschliessen, dass ich die Zahlen gebe, welche ich aus der Absorption der Chlorwasserstoffsäure durch das Oel abgeleitet habe. Bekanntlich hat Dumas durch Verbindung dieses Mittels mit der Dichtigkeit des Dampfes das wirkliche Acquivalent des Camphers so gut bestimmt.

Digitized by Google

I. 1,150 Gr. festes Anisöl wurden in eine Eprouvette über Quecksilber gebracht und dem Zutritte von trocknem Chlorwasserstoffgase ausgesetzt. Die Absorption des sauren Gases betrug 182 Cb. C. bei einer Temperatur von 0° und unter dem Luftdrucke von 0,761 Mm., was auf die Temperatur von 0° und auf den Normalluftdruck von 0,760 Mm. reducirt, 176,1 Cb. C. für das Volumen des absorbirten Gases giebt, was auf 100 Th. der Verbindung 19,80 an Gewicht ausdrückt. Nun lässt sich aber durch die Proportion:

$$19{,}80 : 80{,}20 = 455{,}1 : x$$

daraus ableiten: $x = 1843{,}5$.

II. 0,900 Gr. festes Anisöl, in dieselben Umstände wie das vorige versetzt, absorbirten 146,5 Cb. C. Chlorwasserstoffgas bei einer Temperatur von 12° und unter einem Luftdrucke von 0,749, was auf die Temperatur 0° und den Normalluftdruck 0,760 reducirt, 138 Cb. C. als das Volumen des absorbirten Gases giebt, entsprechend an Gewicht 0,223 Gr. oder 19,86 auf 100 Th. der Verbindung. Nun giebt aber folgende Proportion:

$$19{,}86 : 80{,}14 = 455{,}1 : x$$

das Resultat: $x = 1836{,}4$.

Die aus diesen Versuchen abgeleiteten Zahlen, so wie die durch die Analyse gegebenen, leiten daher auf $C_{20} H_{24} O_2$ als rationelle Formel dieser Verbindung.

Bromanisal.

Ich bezeichne mit diesem Namen die aus der Wirkung des Broms auf das feste Anisöl entstehende krystallisirte Substanz. Wenn man allmählig Brom auf das Oel giesst, so entwickelt jeder Tropfen, welcher damit zusammentrifft, eine sehr hohe Temperatur, die Farbe des Broms verschwindet und es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Setzt man einen geringen Ueberschuss von Brom zu und überlässt die Substanz der Ruhe, so gerinnt sie. Behandelt man das rohe Product mit geringen Mengen von Aether, so entfernt man ein bromhaltiges Oel. Der in siedendem Aether aufgelöste Rückstand setzt beim Erkalten Krystalle ab, die mit ein wenig von dem vorhergehenden Oele verunreinigt sind, wovon man sie leicht dadurch befreien kann, dass man sie zwischen doppelten

Digitized by Google

Lagen von Fliesspapier presst und sie von Neuem in Aether krystallisiren lässt.

Diese Substanz, im Zustande der Reinheit erhalten, ist farblos und zeigt sich in Gestalt von ziemlich voluminösen Krystallen, welche viel Glanz besitzen. Sie ist farblos, knistert zwischen den Zähnen, ist unlöslich in Wasser, ein wenig löslich in Alkohol, weit mehr in Aether. Eine Temperatur von nur wenig über 100° reicht hin, um sie zu verändern. Bei der Destillation wird sie völlig zerstört unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Ein Ueberschuss von Brom scheint nicht auf dieselbe zu reagiren. Ich habe ihre Zusammensetzung durch folgende Analysen bestimmt.

I. 0,500 Bromanisal gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,122
Kohlensäure	0,583.

II. 0,470 von demselben Producte gaben mir:

Wasser	0,112
Kohlensäure	0,539.

III. 0,530 einer andern Probe gaben mir:

Wasser	0,127
Kohlensäure	0,612.

Diess giebt auf 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	31,79	31,28	31,50
Wasserstoff	2,70	2,64	2,65.

Dieses Resultat stimmt völlig mit der Formel $C_{20}H_{18}Br_6O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20} =	1500,0	31,60
H_{18} =	112,5	2,40
O_2 =	200,0	4,20
Br_6 =	2934,0	61,80
	4746,5	100,00.

Wirkung des Chlors auf das Anisöl.

Die Wirkung des Chlors auf diese Substanz ist weit complicirter als die des Broms. Leitet man trocknes Chlorgas in Anisöl, so wird es schnell absorbirt. Es entwickelt sich viel Wärme, so wie reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Wenn man die Producte der Reaction zu verschiedenen Zeiten

Digitized by Google

analysirt, so findet man, dass sie um so mehr Chlor enthalten, je länger die Substanz der Wirkung dieses Gases ausgesetzt wurde. Die verschiedenen bei dieser Reaction sich bildenden Producte sind bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, klebrig und bieten keine Bürgschaft für ihre Reinheit dar. Einmal erhielt ich eine Substanz, welche durch ihre Zusammensetzung dem zuvor beschriebenen bromhaltigen Producte entsprach. Diese Substanz ist farblos, besitzt in der Kälte Sirupsconsistenz und zeigt etwas mehr Flüssigkeit in der Wärme. Durch die Destillation wird sie vollständig zersetzt, es entwickelt sich viel Chlorwasserstoffsäure und man findet in dem Destillationsgefäss einen kohligen Rückstand.

Diese Substanz gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,540 Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,184
Kohlensäure	0,947.

II. 0,430 Substanz gaben mir:

Wasser	0,140
Kohlensäure	0,751.

III. 0,520 über einem Ueberschuss von ungelöschtem Kalk destillirte Substanz gaben mir 0,859 Chlorsilber, welches 0,218 Chlor darstellt.

Diese analytischen Resultate, auf 100 Theile gebracht, leiten auf folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	47,82	47,62	—
Wasserstoff	3,70	3,62	—
Chlor	—	—	41,92
Sauerstoff	—	—	—

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{20}H_{18}Cl_6O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20}	= 1500,0	47,76
H_{18}	= 112,5	3,58
Cl_6	= 1327,8	42,28
O_2	= 200,0	6,38
	3140,3	100,00.

Lässt man das Chlor länger reagiren und unterstützt die Reaction durch eine geringe Erhöhung der Temperatur, so wird eine neue Menge von Wasserstoff entzogen, eine äquivalente

Digitized by Google

Menge von Chlor tritt an seine Stelle in die organische Substanz ein und man erhält ein neues flüssiges und, wie das vorige, klebriges Product, von dem es sich durch physische Charaktere durchaus nicht unterscheidet.

Die Analyse dieses Productes leitete mich auf folgende Resultate:

I. 0,420 Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,116
Kohlensäure	0,615.

II. 0,560 Substanz gaben mir 1,184 Chlorsilber, welches 0,292 Chlor darstellt.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

	I.	II.
Kohlenstoff	39,93	—
Wasserstoff	2,75	—
Chlor	—	52,14
Sauerstoff	—	—

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{20}H_{15}Cl_9O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20}	= 1500,0	39,63
H_{15}	= 93,8	2,47
Cl_9	= 1991,7	52,61
O_2	= 200,0	5,29
	3785,5	100,00.

Die Wirkung des Chlors auf das Oel ist wahrscheinlich noch nicht erschöpft, obwohl dieses letztere Product vom Chlor nicht mehr angegriffen zu werden scheint. Hoffentlich aber wird es mir unter dem Einflusse eines starken Sonnenlichtes gelingen, eine neue Menge von Wasserstoff zu entziehen und eine entsprechende Menge von Chlor dafür zu substituiren. Da die verschiedenen Producte, welche aus der Wirkung des Chlors auf das Oel entstehen, weder krystallisiren, noch auch, ohne sich zu verändern, überdestilliren können, so bieten sie keine Bürgschaft für ihre Reinheit dar.

Wirkung der Schwefelsäure auf das Anisöl.

Anisoïn.

Wenn man festes Anisöl mit geringen Mengen von concentrirter Schwefelsäure schüttelt, so erhitzt es sich sehr und es

Digitized by Google

zeigt sich eine schöne blutrothe Färbung. Wird die Säure tropfenweise zugesetzt und lässt man das Gefäss, worin die Operation vorgenommen wird, gehörig erkalten, so erfolgt die Wirkung ganz vollständig, ohne dass sich die geringste Spur von schwefliger Säure entwickelt. Wurde die Säure in beträchtlicher Menge zugesetzt, d.h. die drei- oder vierfache Gewichtsmenge von der des Oeles, so löst sich letzteres vollständig auf. Wenn man die Substanzen 24 Stunden ruhen lässt und man setzt alsdann Wasser zu, so schwimmt auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit eine ölige Substanz, welche verändertes Anisöl ist, während ein anderer Theil aufgelöst bleibt und wahrscheinlich eine der Schwefelweinsäure analoge Verbindung ausmacht. Diese Säure bildet mit dem Baryt und dem Kalk gummiartige Substanzen, welche ich nicht untersucht habe. Wird die Säure in weit geringerer Menge zugesetzt, gebraucht man z. B. $1\frac{1}{2}$ Theil Säure auf 1 Theil Oel, so wird letzteres in eine Substanz von harziger Beschaffenheit gänzlich umgewandelt. Lässt man dieselbe lange mit Wasser kochen, so kann man ihr den grössern Theil der Schwefelsäure, womit sie verunreinigt ist, entziehen, aber man kann sie auf diese Weise nicht völlig davon befreien. Man muss, um sie vollkommen rein zu erhalten, zu einer gehörig geleiteten Destillation des rohen Productes seine Zuflucht nehmen. Aber man verliert auf diese Weise viel Substanz. Ein kleiner Theil geht bei der Destillation über, ohne sich zu verändern, während der grössere Theil sich in eine ölige und aromatische Substanz umwandelt, die schwerer als Wasser ist.

Die auf diese Weise gereinigte Substanz, die ich Anisoïn nennen will, zeigt sich in Gestalt einer festen, vollkommen weissen, geruchlosen, bei einer Temperatur über 100° schmelzbaren Substanz, welche schwerer als Wasser, in dieser Flüssigkeit unlöslich, kaum löslich in Alkohol, selbst in der Wärme, löslicher in Aether und in den flüchtigen Oelen ist. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, der sie eine schöne rothe Farbe giebt. Wasser fällt sie aus dieser Auflösung. Ihre Auflösung in Aether, der freiwilligen Abdampfung überlassen, setzt sie in Gestalt von kleinen krystallinischen Nadeln ab. Beim Zutritte der Luft stark erhitzt, entzündet sie sich und brennt nach

Digitized by Google

Art der Harze unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. Der Destillation unterworfen, verflüchtigte sie sich zum Theil.

Diese Substanz kann sich nicht allein unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure erzeugen, sondern auch beim Zusammentreffen mit anderen starken Säuren und besonders durch die Wirkung der Phosphorsäure.

Einige wasserfreie Chlorüre, z. B. das Zinnchlorid und das Antimonchlorür, können diese Umwandlung gleichfalls bewirken, wie Gerhardt beobachtet hat.

Um die Natur dieser Substanz kennen zu lernen, habe ich sie der Analyse unterworfen und erhielt folgende Resultate:

I. 0,289 Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,212
Kohlensäure	0,857.

II. 0,345 gaben mir:

Wasser	0,247
Kohlensäure	1,024.

III. 0,380 gaben mir:

Wasser	0,277
Kohlensäure	1,130.

Diese Resultate, auf 100 Th. zurückgeführt, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,87	80,94	81,09
Wasserstoff	8,15	8,03	8,09
Sauerstoff	10,98	11,03	10,82
	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{20}H_{24}O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{20}	= 1500,0	81,08
H_{24}	= 150,0	8,10
O_2	= 200,0	10,82
	1850,0	100,00.

Man sieht aus diesen Resultaten, dass das Anisoïn eine Zusammensetzung in 100 Theilen besitzt, die mit der des festen Anisöles identisch ist. Daher hat die Schwefelsäure durch ihr Zusammentreffen mit dem Oele eine isomerische Umwandlung veranlasst.

Diese den Einfluss der Schwefelsäure betreffende Thatsache

Digitized by Google

steht nicht isolirt da. Andere Oele können eine analoge Umwandlung erleiden. Der Campher und das Salicylhydrür bieten Beispiele dafür dar. Es scheint mir rationell, anzunehmen, dass sich bei Reactionen dieser Art beim Zusammentreffen des Oeles und der Säure eine wirkliche Verbindung bildet, die in dem uns beschäftigenden Falle wahrscheinlich durch $SO_3C_{20},H_{22}O + H_2O$ dargestellt wird. Diese Verbindung würde durch die weitere Wirkung des Wassers zersetzt werden und die Verbindung $C_{20}H_{22}O + H_2O$ erzeugen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit dem ursprünglichen Oele identisch sein würde und sich davon nur durch die Molecülaranordnung unterschiede.

Von der Wirkung der Salpetersäure auf das Anisöl.

Die Salpetersäure giebt bei ihrer Reaction auf das feste Anisöl je nach dem Grade ihrer Concentration Substanzen, die hinsichtlich ihrer Natur, ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften veränderlich sind.

Wenn man Salpetersäure von einer 36° übersteigenden Concentration anwendet, so erfolgt eine der lebhaftesten Reactionen. Hat man die Temperatur des Gemenges ein wenig erhöht, so entwickeln sich röthliche Dämpfe in reichlicher Menge, und man erhält, aber nicht immer, obwohl man sich diesen Bedingungen unterwirft, eine gelbe harzartige Substanz, über die wir uns sogleich weitläufiger auslassen werden.

Wenn man statt concentrirter Salpetersäure, wie im vorhergehenden Falle, sich der Säure von 34 oder 36° bedient, so entsteht ebenfalls eine sehr lebhafte Wirkung. Das Oel wandelt sich bald in eine röthliche ölige Substanz um, die weit schwerer als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur klebrig ist und bei der Destillation zerstört wird. Bei längerer Wirkung der Salpetersäure verschwindet die ganze ölige Substanz, und wenn man in diesem Zeitpuncte Wasser auf die saure Flüssigkeit giesst, so setzen sich bald beim Erkalten gelbe Flocken ab, welche eine neue stickstoffhaltige Säure ausmachen, von der ich sogleich sprechen will.

Wenn man sich endlich einer Salpetersäure von 23—24° Dichtigkeit bedient, so entsteht eine weit weniger lebhafte Wirkung als in den beiden vorhergehenden Fällen. Es bilden sich

Digitized by Google

hierbei zwei Producte: eine gelbe harzartige Substanz, von der wir weiter oben gesprochen haben, und eine neue stickstofffreie Säure, die in schönen Nadeln krystallisirt, flüchtig ist, ohne sich zu zersetzen, und die sich ihren Eigenschaften nach an die Benzoësäure und Zimmtsäure anschliesst.

Anissäure.

Mit diesem Namen bezeichne ich das zuletzt genannte saure Product. Um sie im reinen Zustande zu erhalten, muss man das rohe Product mit kaltem destillirtem Wasser waschen, welches sie nur in sehr geringer Menge auflöst. Man löst sie alsdann in Ammoniak auf und lässt das Ammoniaksalz mehrere Male krystallisiren, bis es nicht mehr gefärbt ist. Wenn man dieses Salz mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt, so erhält man ein nicht sehr lösliches Salz, welches nach dem Waschen und Zersetzen durch Schwefelwasserstoff reine Anissäure giebt. Man kann endlich die Reinigung durch Sublimiren beendigen.

Die Anissäure ist im reinen Zustande fest, farblos, geruchlos, in langen Nadeln krystallisirbar, welche viel Glanz besitzen. Kaum löslich in kaltem Wasser, löst sie sich bei der Temperatur des Siedens in dieser Flüssigkeit in ziemlich grosser Menge auf. Auch damit beladenes siedendes Wasser setzt sie in Gestalt von Krystallen beim Erkalten ab.

Sie ist sehr löslich in Alkohol und Aether, mehr in der Wärme als in der Kälte. Sie ist flüchtig, ohne sich zu zersetzen, und bildet mit den Alkalien und den Erden lösliche Salze, welche krystallisiren können. Mit Bleioxyd und Silberoxyd bildet sie nicht sehr lösliche farblose Salze, welche siedendes Wasser beim Erkalten in Gestalt von krystallinischen perlmutterartigen Schuppen absetzt. Diese Säure nähert sich hinsichtlich ihrer Charaktere der Benzoësäure und Zimmtsäure und ist in der That, wie sie, flüchtig, ohne sich zu zersetzen, fällt die Eisenoxydsalze und äussert keine Wirkung auf die Eisenoxydulsalze.

Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, unterwarf ich sie der Analyse und erhielt folgende Resultate:

I. 0,300 dieser Säure gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Digitized by Google

Wasser	0,127
Kohlensäure	0,699.

II. 0,440 gaben mir:

Wasser	0,188
Kohlensäure	1,023.

III. 0,250 gaben mir:

Wasser	0,107
Kohlensäure	0,581.

IV. 0,340 gaben mir:

Wasser	0,142
Kohlensäure	0,792.

Diese Resultate, in 100 Th. übergetragen, leiten auf folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	63,52	63,40	63,37	63,53
Wasserstoff	4,70	4,74	4,75	4,65
Sauerstoff	31,78	31,86	31,88	31,82
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen offenbar mit der Formel $C_{16}H_{14}O_6$ überein. Wirklich hat man:

C_{16}	=	1200,0	63,57
H_{14}	=	87,5	4,64
O_6	=	600,0	31,79
		1887,5	100,00.

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, nahm ich mehrere Verbrennungen des Silbersalzes vor, welche mir folgende Zahlen gaben:

I. 0,348 bei 120° im luftleeren Raume getrocknetes anissaures Silberoxyd gaben mir 0,1455 metallisches Silber, was 0,156 Silberoxyd darstellt.

Hieraus lässt sich auf 100 Th. ableiten:

44,83	Silberoxyd,
55,17	organische Substanz
100,00.	

II. 0,600 desselben Salzes gaben mir nach dem Verbrennen 0,250 metallisches Silber. Diess stellt 0,269 Silberoxyd dar.

Hieraus ergiebt sich auf 100 Theile:

Digitized by Google

44,74 Silberoxyd,
55,26 organische Substanz
100,00.

III. 0,450 anissaures Silberoxyd, welche von einer andern Bereitung herrührten, gaben mir 0,188 metallisches Silber, was 0,202 Silberoxyd darstellt.

Hieraus ergiebt sich auf 100 Theile:

44,88 Silberoxyd,
55,12 organische Substanz
100,00.

Das Mittel hiervon ist:

44,82 Silberoxyd,
55,18 organische Substanz
100,00.

In Absicht auf die Bestimmung des Atomgewichtes leitet diess auf die Zahl 1786,39, welche vollkommen mit der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ übereinstimmt, die alsdann die wasserfreie Säure darstellt.

Wirklich hat man:

$C_{16} = 1200$
$H_{12} = 75$
$O_5 = 500$
1775.

Ich analysirte das Bleisalz und das Silbersalz, die beide bei 120° im luftleeren Raume getrocknet waren. Diese Analysen leiteten mich auf folgende Zahlen:

I. 0,550 Silbersalz, welche 0,394 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser 0,117
Kohlensäure 0,747.

II. 0,670 von demselben Salze, welche 0,370 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir:

Wasser 0,143
Kohlensäure 0,911.

III. 0,600 von demselben Salze, welche 0,322 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir:

Wasser 0,129
Kohlensäure 0,813.

Digitized by Google

IV. 0,600 von demselben Salze gaben mir:

Wasser	0,128
Kohlensäure	0,817.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	36,99	37,08	36,95	37,13
Wasserstoff	2,36	2,37	2,39	2,37
Sauerstoff	15,94	15,84	15,95	15,79
Silberoxyd	44,71	44,71	44,71	44,71
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nun giebt aber die berechnete Formel:

C_{16}	=	1200,0	37,19
H_{12}	=	75,0	2,32
O_5	=	500,0	15,51
AgO	=	1451,6	44,98
		3226,6	100,00.

Analyse des anissauren Bleioxyds.

0,620 dieses Salzes, bei 120° im luftleeren Raume getrocknet, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,155
Kohlensäure	0,828.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

Kohlenstoff	36,43
Wasserstoff	2,77.

Diese Resultate stimmen offenbar überein mit der Formel:

C_{16}	=	1200,0	36,56
H_{14}	=	87,5	2,67
O_6	=	600,0	18,28
PbO	=	1394,5	42,49
		3282,0	100,00.

Hieraus sieht man, dass das unter denselben Umständen wie das Silbersalz getrocknete Bleisalz hartnäckig 1 At. Wasser zurückhält.

Anisäther.

Um die Zusammensetzung der Anissäure zu controliren, bereitete ich den Aether daraus. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man folgende Methode anwendet. Man löst Anis-

Digitized by Google

säure in ihrem 5- oder 6fachen Gewicht von absolutem Alkohol auf und leitet in diese Flüssigkeit, die man beständig bei einer Temperatur von 60—80° erhält, einen Strom von Chlorwasserstoffgas. Unter dem Einflusse dieser Temperatur geht in den Recipienten ein Gemenge von Alkohol und Chlorwasserstoffäther über. Wenn man mit dem Recipienten wechselt und die Flüssigkeit aus der Retorte bis zur Trockne abdestilliren lässt, so erhält man eine weingeistige Flüssigkeit, woraus durch Zusetzen von Wasser eine sehr schwere ölige Flüssigkeit niederfällt. Diess ist unreiner Anisäther. Wäscht man diese Flüssigkeit mit Wasser, welches kohlensaures Natron aufgelöst hält, nachher zu mehreren Malen mit reinem und warmem Wasser, indem man das auf diese Weise erhaltene Product über geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und nachher über Bleioxyd im Ueberschusse destillirt, so erhält man vollkommen reinen Anisäther.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

0,520 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,294
Kohlensäure	1,273.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

Kohlenstoff	66,76
Wasserstoff	6,28
Sauerstoff	26,96
	100,00.

Diese Zahlen stimmen offenbar mit der Formel $C_{16}H_{12}O_5 + C_4H_{10}O$ überein.

Wirklich hat man:

C_{20}	= 1500,0	67,03
H_{22}	= 137,5	6,15
O_6	= 600,0	26,82
	2237,5	100,00.

Zersetzung der krystallisirten Anissäure bei Gegenwart eines Ueberschusses von Basis.

Die flüchtigen organischen Säuren mit 4 At. Sauerstoff sind in der letztern Zeit einer aufmerksamen Untersuchung unterworfen worden. Die so merkwürdigen Beobachtungen von Mitscherlich und Péligot einerseits über die Zersetzung der

krystallisirten Benzoësäure bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Kalk, und die noch neueren von Dumas und Persoz über die Essigsäure haben auf die Aufstellung folgender Regel geleitet: dass, wenn eine Säure dieser Art in Berührung mit einem Ueberschusse einer starken Basis einer gelinden Wärme ausgesetzt wird, der ganze Sauerstoff der Säure sich mit einer entsprechenden Menge von Kohlenstoff verbindet und Kohlensäure bildet, welche an die Basis tritt, während die übrig bleibenden Elemente, der Kohlenstoff und Wasserstoff, eine binäre Verbindung eingehen, die sich entwickelt. Die Zusammensezzung der letztern ist von der Art, dass, wenn man zu derselben die durch die Basis gebundene Kohlensäure hinzurechnet, man auf die Zusammensetzung der angewandten Säure zurückkommt. Wenn die Mengen von Säure und Basis gehörig gewählt werden, wenn man ferner die Operation mit wenig Substanz auf einmal vornimmt, damit sich die Wärme gleichmässig über alle Theile der Masse verbreiten kann, so sind die Mengen der Zersetzungsproducte genau der Menge von angewandter Substanz gleich. Zum wenigsten habe ich diess bei der Cuminsäure oder der Benzoësäure gefunden. Da diese Thatsache für die Säuren von 4 At. Sauerstoff gehörig dargethan ist, so war es merkwürdig, durch Erfahrung zu untersuchen, ob die flüchtigen Säuren, welche 6 At. Sauerstoff enthalten, sich unter denselben Einflüssen auf gleiche Weise verhalten würden. Da die Anissäure zu dieser Classe von Körpern gehört, so bot sie mir eine Gelegenheit dar, diese Zersetzung zu studiren.

Hier können zwei Fälle eintreten, entweder der ganze Sauerstoff verbindet sich mit einer entsprechenden Menge von Kohlenstoff und bildet Kohlensäure, während die übrigen Elemente eine Verbindung von Kohlenwasserstoff bilden, welche frei wird, oder blos 4 At. Sauerstoff verbinden sich mit einer entsprechenden Menge von Kohlenstoff, und es muss sich alsdann eine ternäre Verbindung entwickeln, welche 2 At. Sauerstoff enthält. Da die erstere Hypothese sich verwirklicht hat, so muss der entstehende Kohlenwasserstoff nur 2 Vol. Dampf statt 4 darstellen, wie diess in den vorhergehenden Fällen geschieht, oder man müsste in dem in Dampf verwandelten Molecüle dieser Verbindung für die Anzahl der Kohlenstoffatome einen Bruch annehmen, wovon mir kein Beispiel bekannt ist.

Digitized by Google

Nach der zweiten Hypothese würde man dagegen eine flüchtige Verbindung von 2 At. Sauerstoff haben, welche 4 Vol. Dampf darstellte.

Die Erfahrung hat die Richtigkeit der letztern Hypothese dargethan, und in dem vorliegenden Falle erhält man folgende Reaction:

$$C_{16}H_{14}O_6 + x\,BaO = 2(CO_2BaO) + C_{14}H_{14}O_2;$$

was offenbar beweist, dass bei der Zersetzung der flüchtigen Säuren von 6 At. Sauerstoff bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Basis unter dem Einflusse der Wärme sich 2 At. Kohlensäure bilden, während die übrigen Elemente, welche eine neutrale ternäre Verbindung bilden, die sich durch die Basis bei der Temperatur nicht zersetzen lässt, wobei die Operation vorgenommen wird, sich im freien Zustande entwickeln.

Ich werde über andere, dieser Gruppe angehörende Säuren und besonders über die Salicylsäure Versuche anstellen. Die aus der Zersetzung dieser letztern Verbindung entstehenden Producte würden bei ihrem Studium viel Interesse darbieten, denn man hätte:

$$\begin{matrix} C_{14}H_{12}O_6 \\ -C_2 \qquad O_4 \end{matrix} = C_{12}H_{12}O_2,$$

welches entweder das Hydrat des Phenyls von Laurent oder eine mit diesem Körper isomerische Verbindung sein würde. Die so leichte Erzeugung der Kohlenstickstoffsäure vermittelst des Salicyls und der von ihm abgeleiteten Körper scheint wirklich anzuzeigen, dass zwischen diesen Verbindungen einige Beziehungen stattfinden könnten. Es würde interessant sein, auch die Zersetzung der Ampelinsäure zu studiren, die mit der Salicylsäure unter denselben Umständen isomerisch ist.

Die durch die Anissäure erhaltene Verbindung, welche ich *Anisol* nenne, ist eine flüssige farblose, sehr bewegliche Substanz, die über 150° in's Sieden kommt, einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether ist. Mit Chlor und Brom zusammengebracht, erzeugt sie krystallisirte und flüchtige Producte, ohne sich zu zersetzen. Die Bromverbindung krystallisirt in voluminösen, sehr glänzenden Tafeln. Salpetersäure erzeugt auch durch ihre Reaction krystallisirte Producte. Die Nordhäuser Schwefelsäure endlich löst das Anisol auf, indem sie eine Weinsäure erzeugt.

Digitized by Google

Ich werde alle diese Verbindungen in einer nächsten Abhandlung umständlich beschreiben, worin ich das Anisol einer genauen Untersuchung unterwerfen will.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,415 Gr. Anisol gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,256
Kohlensäure	1,187.

II. 0,382 Gr. gaben:

Wasser	verloren
Kohlensäure	1,097.

III. 0,480 Gr. gaben:

Wasser	0,284
Kohlensäure	1,380.

Diese Resultate, auf 100 Theile gebracht, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,99	78,32	78,39
Wasserstoff	6,85	—	6,58
Sauerstoff	15,16	—	15,03
	100,00		100,00.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ überein. Wirklich hat man:

C_{14}	=	1050,0	78,50
H_{14}	=	87,5	6,55
O_2	=	200,0	14,95
		1337,5	100,00.

Anissalpetersäure.

Ich habe weiter oben gesagt, dass, als ich festes Anisöl mit Salpetersäure von 36° kochen liess und die Einwirkung so lange fortsetzte, bis die anfangs entstehende ölige Substanz gänzlich verschwunden ist, aus der sauren Flüssigkeit durch Wasser gelbliche Flocken gefällt wurden. Diese sind die Anissalpetersäure. Um sie zu reinigen, muss man das vorhergehende Product mit destillirtem Wasser waschen, bis das Waschwasser nur kaum noch einen sauren Geschmack hat, das Product in Ammoniak auflösen und das dadurch entstehende Salz krystallisiren lassen, bis es kaum mehr gefärbt ist. Das auf diese Weise gereinigte Ammoniaksalz, in Wasser aufgelöst, nachher

durch eine Säure zersetzt, lässt die Anissalpetersäure niederfallen, welche man durch Waschen mit destillirtem Wasser vollends reinigt.

Die auf diese Weise bereitete Anissalpetersäure zeigt sich in Gestalt einer Substanz, die etwas gelblich-weiss aussieht. Sie ist nicht sehr löslich in Wasser, selbst in warmem. Siedendes Wasser, davon gesättigt, setzt sie beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Nadeln ab. Alkohol löst sie ziemlich gut in der Wärme auf. Ist die Flüssigkeit beim Erkalten hinreichend concentrirt, so gerinnt sie; ist sie aber verdünnt, so setzt sich die Säure durch freiwillige Verdunstung in krystallinischer Gestalt ab. Wird diese Säure einer gehörig geleiteten Destillation unterworfen, so wird ein Theil derselben in Gestalt eines leichten Pulvers von gelblich-weisser Farbe sublimirt, während ein anderer Theil schwarz wird und sich unter Verbreitung eines erstickenden Geruches zersetzt. Destillirt man dieselbe mit Aetzbaryt, so wird letzterer glühend, es entwickeln sich reichliche schwarze Dämpfe und es setzt sich viel Kohle ab. Diese Säure bildet mit dem Kali, dem Natron und dem Ammoniak sehr lösliche Salze; mit dem Baryt, dem Strontian, dem Kalk, der Magnesia nicht sehr lösliche Salze, mit dem Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze.

Die Analyse dieser Säure gab mir folgende Resultate:

I. 0,400 Anissalpetersäure gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,111
Kohlensäure	0,717.

II. 0,440 von demselben Producte gaben mir:

Wasser	0,125
Kohlensäure	0,785.

III. 0,350 einer andern Probe gaben mir:

Wasser	0,107
Kohlensäure	0,627.

IV. 0,340 gaben mir:

Wasser	0,101
Kohlensäure	0,609.

V. 0,350 Anissalpetersäure gaben mir 23,5 Cb. C. Stickstoff bei einer Temperatur von 13° und unter einem Luftdrucke von 0,752 Mm.

Digitized by Google

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	48,88	48,67	48,85	48,84	—
Wasserstoff	3,08	3,15	3,11	3,07	—
Stickstoff	—	—	—	—	7,27
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Diese Resultate stimmen vollkommen überein mit der Formel:

$$C_{16}H_{12}N_2O_{10}.$$

Wirklich hat man:

C_{16}	= 1200,0	48,93
H_{12}	= 75,0	3,05
N_2	= 177,0	7,22
O_{10}	= 1000,0	40,80
	2452,0	100,00.

Um das Atomgewicht der Anissalpetersäure zu bestimmen, habe ich das Silbersalz verbrannt, welches mir folgende Resultate gab:

I. 0,550 anissalpetersaures Silberoxyd gaben mir beim Verbrennen einen Rückstand von metallischem Silber, welcher 0,1955 Gr. wog, was 0,210 Silberoxyd darstellt, woraus für das gesuchte Atomgewicht A = 2349 gefolgert wurde.

II. 0,480 anissalpetersaures Silberoxyd, bei 120° im luftleeren Raume getrocknet, gaben mir beim Glühen einen Rückstand von metallischem Silber, welcher 0,171 wog, was 0,184 Silberoxyd darstellt, woraus sich für das gesuchte Atomgewicht A = 2334 folgern lässt.

III. 0,500 anissalpetersaures Silberoxyd, im luftleeren Raume bei 125° getrocknet, gaben mir beim Glühen einen Rückstand von metallischem Silber, welcher 0,177 wog, was 0,191 Silberoxyd darstellt, woraus sich für das Atomgewicht A = 2347 ergiebt.

Wenn man das Mittel der vorhergehenden Resultate aufsucht, so wird man auf die Zahl A = 2343 geleitet.

Die Zahl stimmt vollkommen überein mit der Formel:

$$C_{16}H_{10}N_2O_8.$$

Wirklich hat man:

Digitized by Google

C_{16}	=	1200,0
H_{10}	=	62,5
N_2	=	177,0
O_9	=	900,0
		2339,5,

woraus man sieht, dass die krystallisirte Säure 1 Atom Wasser zurückhält. Ich habe eine Analyse mit dem anissalpetersauren Silberoxyd angestellt, die mir folgende Resultate gab:

0,460 anissalpetersaures Silberoxyd, welche 0,284 wasserfreie Säure darstellen, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,074
Kohlensäure	0,538,

woraus sich ableiten lässt:

Kohlenstoff	51,17
Wasserstoff	2,89.

Diese Resultate stimmen mit der vorhergehenden Formel überein.

Wirklich hat man:

C_{16}	=	1200,0	51,29
H_{10}	=	62,5	2,71
N_2	=	177,0	7,56
O_9	=	900,0	38,44
		2339,5	100,00.

Nitranisid.

Ich nenne so die harzartige gelbe Substanz, welche entsteht, wenn man rauchende Salpetersäure auf das feste Anisöl reagiren lässt. Die Unlöslichkeit dieser Substanz in den verschiedenen Vehikeln macht die Reinigung derselben sehr schwierig. Die Substanz schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 100°. Wird sie der Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich vollständig. Bei der Behandlung mit sehr concentrirten alkalischen Auflösungen bei der Temperatur des Siedens wird sie zerstört, entwickelt eine grosse Menge Ammoniak und löst sich auf, indem sie sich in eine der Ulminsäure analoge schwarze Säure umwandelt, welche ich *Melanisinsäure* nennen will und die sich mit der angewandten Basis verbindet.

Bei der Analyse gab mir das Nitranisid folgende Resultate:

Digitized by Google

I. 0,367 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,155
Kohlensäure	0,712.

II. 0,360 gaben mir:

Wasser	0,150
Kohlensäure	0,690.

III. 0,420 gaben mir:

Wasser	0,169
Kohlensäure	0,831.

IV. 0,300 gaben mir:

Wasser	0,123
Kohlensäure	0,599.

V. 0,365 Nitranisid gaben mir 34 Cubikcent. Stickstoff bei einer Temperatur von 10° und unter einem Luftdrucke von 0,747 Mm.

Diese Resultate, auf 100 Th. gebracht, geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	52,09	52,26	51,61	53,54	—
Wasserstoff	4,69	4,63	4,28	4,56	—
Stickstoff	—	—	—	—	11,25
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Die am besten mit diesen Resultaten übereinstimmende Formel ist $C_{20}H_{20}N_4O_{10}$, welche sich von dem festen Anisöle nur dadurch unterscheidet, dass 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt worden sind.

Wirklich hat man:

C_{20}	= 1500,0	50,35
H_{20}	= 125,0	4,19
N_4	= 354,0	11,87
O_{10}	= 1000,0	33,59
	2979,0	100,00.

Der bei allen diesen Analysen erhaltene Ueberschuss von Kohlenstoff hängt ohne Zweifel davon ab, dass die Umwandlung nicht vollständig bewirkt worden ist. Es schien mir übrigens ganz unmöglich, eine rationelle Formel aus den Zahlen abzuleiten, welche mir die so eben angeführten Analysen gaben.

Oel des bittern Fenchels (fenouil amer).

Das Oel des bittern Fenchels, mit dem ich meine Versuche

Digitized by Google

angestellt habe, besteht grösstentheils aus zwei Oelen. Eins davon kann man ziemlich leicht im reinen Zustande erhalten und es besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl. Das andere, welches weit schwieriger zu reinigen ist, scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben wie das Citronenöl und das Terpentinöl, befindet sich aber vielleicht in einem Zustande von verschiedener Condensation.

Untersuchung des weniger flüchtigen Theiles.

Dieses Oel ist selbst bei einer Temperatur von —10° flüssig. Sein spec. Gew. ist etwas geringer als das des Wassers. Es kommt gegen 225° in's Sieden. Mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure behandelt, erzeugt es dieselben Producte wie das feste Anisöl. Bei der Behandlung mit Brom aber giebt es ein flüssiges und klebriges Product, welches sich sehr schwierig reinigen lässt. Diese dem festen Oele so nahe kommende Substanz wurde der Analyse unterworfen und gab mir folgende Resultate:

I. 0,370 dieser Substanz gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,277
Kohlensäure	1,111.

II. 0,406 gaben mir:

Wasser	0,291
Kohlensäure	1,204.

Diess, auf 100 Th. gebracht, giebt:

	I.	II.	Rechnung.
Kohlenstoff	81,14	80,87	81,08
Wasserstoff	8,23	7,97	8,10
Sauerstoff	10,63	11,16	10,82.

Nun zeigen aber diese Analysen, dass die Substanz dieselbe Zusammensetzung hat wie das feste Anisöl.

Untersuchung des flüchtigeren Theiles.

Ich konnte mir bis jetzt diese Substanz nicht im reinen Zustande verschaffen. Aber nach den Analysen, welche ich anführen will, lässt sie sich als isomerisch mit dem Terpentinöl betrachten.

Ich bedaure um so mehr, dass ich diese Substanz nicht

Digitized by Google

habe im reinen Zustande abscheiden können, um die Dichtigkeit ihres Dampfes aufsuchen zu können, da die Verbindung, die sie mit dem Stickstoffoxyd bildet, anzuzeigen scheint, dass sie einen Zustand von Condensation, der verschieden von dem des Terpentinöles ist, darbietet.

Ein Exemplar dieser Substanz, welches gegen 190° siedete, gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,332 gaben mir:

Wasser	0,315
Kohlensäure	1,063.

II. 0,360 einer zweiten Probe, die gegen 185° siedete, gaben mir:

Wasser	0,360
Kohlensäure	1,157.

III. 0,400 von derselben Probe gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,409
Kohlensäure	1,289.

Diess, auf 100 Th. gebracht, giebt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	87,31	87,65	87,86
Wasserstoff	10,54	11,11	11,37
Sauerstoff	2,15	1,24	0,77.

Die geringe Menge von Sauerstoff, welche die letztere Probe giebt und die ganz unbeachtet geblieben wäre, hätte man diese Resultate mit dem alten Atomgewichte für den Kohlenstoff aufgefunden, scheint anzuzeigen, dass dieser Sauerstoff von einer Unreinheit der Substanz herrührt, abhängig von der ausserordentlichen Schwierigkeit, ihn von dem vorigen Producte durch blosse Rectificationen abzuscheiden.

Wirkung des Stickstoffoxyds auf den flüchtigsten Theil des Fenchelöles.

Wenn man einen Strom von Stickstoffoxyd langsam in diese Substanz eintreten lässt, so wird sie dick, trübt sich und Alkohol von 0,80 bewirkt einen Niederschlag von einer weissen seidenglänzenden Substanz, welche man durch wiederholtes Waschen vermittelst dieses Vehikels reinigt.

Diese Substanz ist im Zustande der Reinheit fest, weiss

Digitized by Google

und krystallisirt in schönen Nadeln von seidenglänzendem Aussehen. Sie wird gelb und unter dem Einflusse einer nur etwas höhern Temperatur völlig zerstört. Sie ist kaum löslich in Alkohol von 0,80, etwas löslicher in absolutem Alkohol, noch löslicher in Aether, löslich in einer concentrirten Auflösung von Aetzkali. Säuren fällen sie aus dieser Auflösung.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,310 gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,206
Kohlensäure	0,629.

II. 0,320 gaben mir:

Wasser	0,215
Kohlensäure	0,651.

III. 0,320 dieser Substanz gaben 45,5 Cb.C. reinen Stickstoff bei einer Temperatur von 12° und unter einem Luftdrucke von 0,755 Mm., was 43,45 Cb.C. bei einer Temperatur von 0° und einem Luftdrucke von 0,76 Mm. darstellt.

Diese Resultate, auf 100 Th. zurückgeführt, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,32	55,49	—
Wasserstoff	7,35	7,46	—
Stickstoff	—	—	17,19
Sauerstoff	—	—	—

Die Formel, mit der diese Resultate übereinstimmen, ist offenbar am besten folgende: $C_{15}H_{24}N_4O_4$.

Wirklich hat man:

C_{15}	= 1125,0	55,44
H_{24}	= 150,0	7,39
N_4	= 354,0	17,44
O_4	= 400,0	19,73
	2029,0	100,00,

woraus folgt, dass diese Substanz betrachtet werden kann als eine Verbindung des Stickstoffoxyds mit einem dem Terpentinöl isomerischen Kohlenwasserstoffe, die folglich dem künstlichen Terpentin- und Citronencampher analog sein würde.

Die Analogien, welche das Anisöl mit dem festen Münzöle und dem Campher zeigt, hatten mich veranlasst, dieses Oel als das Hydrat eines mit dem Benzin isomerischen Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{20}$ zu betrachten. Von dieser Ansicht ge-

Digitized by Google

leitet, unterwarf ich ein Gemenge von Oel und wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, was mich auf kein Resultat leitete. Diess wird man leicht begreifen, wenn man sich erinnert, dass das Oel durch die kräftigen Säuren in eine isomerische Modification umgewandelt wird und dass dieses neue Product grossentheils durch die Wärme zerstört wird, wie wir weiter oben gesehen haben. Dieses Resultat, das sich anderen nähert, welche mir die Destillation der wasserfreien Phosphorsäure mit verschiedenen flüchtigen Substanzen darbot, die 2 Vol. Sauerstoff auf 4 Vol. Dampf enthielten, wie z. B. das Bittermandelöl, das Zimmtöl u. s. w., steht im Widerspruche mit der von einigen Chemikern angenommenen Hypothese, wodurch behauptet wird, dass die Abscheidung von Kohlenwasserstoffen aus den ternären sauerstoffhaltigen Substanzen unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure keine Anzeige hinsichtlich ihrer Constitution gäbe, da diese Abscheidung von der Verwandtschaft des angewandten Agens zum Wasser herrühre. Wenn diese Art der Reaction nichts beweisen kann hinsichtlich der Präexistenz der Kohlenwasserstoffe in gewissen organischen Substanzen, so giebt sie wenigstens ein Mittel an die Hand, mehrere von diesen Substanzen in eine und dieselbe Familie zu reihen.

Schlüsse.

Wenn wir die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen zusammenfassen, so werden wir sehen, dass das feste Anisöl, welches sich dem Campher und gewissen Oelen, wie z. B. dem Münzöle, dem festen Theile des Cedernöles, unter gewissen Gesichtspuncten nähert, sich dagegen in anderen Beziehungen davon entfernt. Es nähert sich ihnen:

1) dadurch, dass die Alkalien nicht darauf einwirken,

2) dadurch, dass unter dem Einflusse der Salpetersäure das Oel sich in eine der Camphersäure analoge flüchtige Säure umwandelt. Aber von diesem nämlichen Gesichtspuncte aus unterscheidet es sich von dem Campher dadurch, dass zwischen dieser Säure und dem Oele, woraus sie entstanden ist, keine so einfachen Verhältnisse mehr bestehen wie zwischen dem Campher und der Camphersäure, und dass zweitens, während sich bei der Reaction der Salpetersäure auf den Campher nur ein einziges Product bildet, welches die Camphersäure ist, mit

Digitized by Google

dem Anisöle sich ausserdem eine stickstoffhaltige Säure, eine harzartige Substanz und Oxalsäure bilden.

3) Schwefelsäure wandelt den Campher in eine isomerische ölige Substanz um. Eben so ist es mit dem Anisöle. Aber während bei dem Campher aus der umgewandelten Substanz dieses Product unter dem Einflusse der Alkalien wieder entsteht, findet diess bei dem Anisöle nicht statt.

4) Es unterscheidet sich von dem Campher durch die verschiedene Reaction der wasserfreien Phosphorsäure.

5) Während endlich Chlor und Brom auf den Campher eine sehr schnell vorübergehende Einwirkung äussern, welche durch die schwächsten Einflüsse aufgehoben wird, so erleidet das Anisöl dagegen von Seiten dieser Agentien eine starke Veränderung, welche neue, durch Substitution von diesem Oele abgeleitete Verbindungen erzeugt.

6) Das Oel des bittern Fenchels besteht aus zwei Oelen, wovon das eine dieselbe Zusammensetzung in 100 Theilen besitzt wie das feste Anisöl und sich durch einige seiner Reactionen davon unterscheidet, und wovon die andere mit dem Terpentinöl isomerisch ist und mit dem Stickstoffoxyd ein krystallisirtes Product giebt.

7) Endlich unterscheiden diese verschiedenen Producte, welche dieselbe Zusammensetzung wie das römische Kümmelöl besitzen, sich davon völlig durch die Art, wie sie sich zu den verschiedenen chemischen Agentien verhalten.

XLVIII.

Ueber die Milchgährung.

Von

BOUTRON und E. FRÉMY *).

(Ann. de Chim. et de Phys. Juillet 1841. p. 257.)

Diese Abhandlung hat zum Zweck, die Umstände genau anzugeben, unter denen sich die Milchsäure bildet. Bei Durchgehung der über diese Säure erschienenen Abhandlungen sieht

*) Eine kurze Notiz über diese interessante Arbeit wurde bereits in diesem Bande S. 51 mitgetheilt. D. Red.

Digitized by Google

man leicht, dass ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung zwar wohl bekannt sind, dass aber noch eine grosse Ungewissheit über die wirklichen Ursachen ihrer Bildung herrscht.

Die Milchsäure ist jedoch eine der wichtigsten Säuren der organischen Chemie. Sie findet sich in fast allen Flüssigkeiten des thierischen Organismus und in den Pflanzensäften vor, und es ist allgemein bekannt, dass sie eins der Producte der Veränderung ist, welche die Milch beim Sauerwerden erleidet.

Wir fassen unter dem allgemeinen Namen Milchgährung alle die Bildung der Milchsäure begleitenden Phänomene zusammen, und wir werden im Verlaufe dieser Abhandlung zeigen, dass zwischen der Weingährung und der Milchgährung eine unbestreitbare Analogie herrscht und dass die dadurch erhaltenen merkwürdigen Resultate unter dem Einflusse ähnlicher Kräfte entstehen.

Der von uns hier behandelte Gegenstand gab schon zu wichtigen Bemerkungen, zu zahlreichen Theorien Veranlassung. Ohne die über die Milchgährung erschienenen Abhandlungen anzuführen, wollen wir nur erwähnen, dass Dubrunfaut's Versuche über die Gährung uns sehr interessant schienen und dass die von Liebig aufgestellten neuen Ansichten über denselben Gegenstand uns oft nützlich gewesen sind.

Alle über die Gährung angestellten Versuche so wie die in dieser Abhandlung aufgeführten beweisen, dass die Phänomene, die sie begleiten, unter dem Einflusse stickstoffhaltiger Substanzen erfolgen, welche in einer eigenthümlichen Zersezzung sich befinden und die Eigenschaft besitzen, gewisse Körper, mit denen man sie zusammenbringt, in ihren Zersezzungsprocess hineinzuziehen. Es ergiebt sich hieraus das Interesse, welches das Studium der Zersetzungen der thierischen Substanzen darbieten kann. Denn wenn man dieselben gehörig anwendet, so muss man in ihnen eine mächtige Kraft finden, welche neue Körper erzeugen kann und deren Ursprung und Bildungsweise uns auf die Verfahrungsarten leiten können, durch welche die Natur die Substanzen erzeugt, die wir in den Pflanzen antreffen. Daher ist die Gährung nicht mehr eine einzeln dastehende Thatsache, welche blos bei der Zersetzung des Zuckers gilt, wenn man ihn mit Bierhefe zusammenbringt, sondern vielmehr eine allgemeine Reaction.

Digitized by Google

Es ist jetzt völlig bewiesen, dass man eine grosse Menge von organischen Substanzen vorfindet, welche sich unter dem Einflusse der Fermente modificiren können; dass ferner ein und dasselbe Ferment nicht geeignet ist, verschiedene Gährungen zu bewirken; dass endlich jede Substanz zum Gähren ein besonderes Ferment erfordert. Um das, was wir behaupten, zu beweisen, ist es nicht nöthig, die Thatsachen anzuführen, welche die Wissenschaft bereits erlangt hat und deren Zahl jeden Tag zunimmt. Wir wollen nur an die Wirkung der Diastase auf das Stärkemehl, des Emulsins auf das Amygdalin, an die Bildung des Senföles unter dem Einflusse einer eiweissartigen Substanz, an die Umwandlung des Pektins in pektische Säure u. s. w. erinnern.

Man muss anerkennen, dass diese so merkwürdigen Umwandlungen das hellste Licht auf gewisse Phänomene der Pflanzenphysiologie werfen müssen, die bis jetzt dunkel geblieben sind. Wir glauben, dass alle die Substanzen, auf die man die allgemeine Benennung Pflanzeneiweissstoff angewandt hat, oft bestimmt sind, die in den Pflanzen vorkommenden unmittelbaren Grundstoffe zu erzeugen. Wir sind daher der Meinung, dass die in dieser Richtung angestellten Studien die grösste Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie haben können, und wir sind überzeugt, dass die Entdeckung der Diastase und des Emulsins der organischen Chemie wirklich einen neuen Weg eröffnet hat.

Bei dieser Art von Untersuchungen ist es weit nützlicher, die Wirkung der verschiedenen Fermente auf die organischen Substanzen zu bestimmen, die durch sie erzeugten neuen Körper zu studiren, von den diese Modificationen begünstigenden Umständen Rechenschaft zu geben, als sich in Vermuthungen über die sie erzeugende wirkliche Ursache zu erschöpfen. Wir müssen uns dieser Gährungskraft bedienen, wie wir uns anderer Kräfte bedienen, welche die chemischen Verbindungen und Zersetzungen bewirken, indem wir die Veränderungen angeben, die das Resultat davon sind, während wir zugleich anerkennen, dass uns die erste Ursache ihrer Wirkung unbekannt ist.

Wir waren überzeugt, dass die Milchsäure, welche sich unter so verschiedenen Umständen bildet, sich unter Einflüssen erzeugen müsste, die den so eben angegebenen ähnlich sind. Da wir aber wussten, dass diese Säure in Flüssigkeiten von

Digitized by Google

ganz verschiedenem Ursprunge vorkommt, so mussten wir glauben, dass mehrere thierische Substanzen geeignet wären, ihre Bildung zu bewirken. Die Milchgährung musste hierin mit der Weingährung übereinkommen. Auf diese Weise wurden wir darauf geleitet, die Art von Veränderung zu untersuchen, welche die thierischen Substanzen beim Aussetzen an die Luft erleiden können, so wie die Wirkung, die sie während der auf einander folgenden Perioden ihrer Zersetzung auf die neutralen Substanzen äussert, mit denen man sie zusammenbringt.

Bei dieser Untersuchung fiel uns nun aber ein Umstand auf, der für die von uns zu lösende Frage von Wichtigkeit zu sein schien. Wir bemerkten, dass der zu unseren Versuchen angewandte Zucker sich zuweilen unter dem Einflusse gewisser thierischer Substanzen in reine Milchsäure umwandelte. Diese Umwandlung war vollständig und nicht von secundären Producten begleitet. Oft dagegen modificirte dieselbe thierische Substanz, wenn sie auf eine ähnliche Art bereitet war, den Zucker anders, bildete nur sehr wenig Milchsäure, erzeugte beträchtliche Mengen von Mannit und klebriger Substanz, wandelte sogar oft den Zucker in Weingeist und Kohlensäure um.

Durch sorgfältige Untersuchung dieser Phänomene gelangten wir zu dem Resultate, dass die Natur der durch die Gährung erhaltenen Producte einzig und allein von dem Zustande der thierischen Substanz abhängt, welche diese Gährung erzeugt, und dass dieselbe thierische Substanz, wenn sie mehrere Grade der Zersetzung schnell durchläuft, je nach dem Zustande der Veränderung, die sie erleidet, verschieden reagiren kann. Daher wird z. B. die Diastase, welche, wie allgemein bekannt ist, das Stärkemehl in Dextrin und in Zucker umwandeln kann, zur Bildung der Milchsäure geeignet, wenn man sie einige Zeit der feuchten Luft ausgesetzt hat.

Wir könnten leicht zahlreiche, allen Chemikern bekannte Thatsachen anführen, welche beweisen, dass die Gährungskraft durch den Zustand der Fermente modificirt werden kann, und dass sie sich selbst in einem Körper entwickeln kann, welcher sie anfangs nicht besass. Seit den Versuchen Thénard's über den Eiweissstoff ist es bekannt, dass dieser Körper 2 Monate lang mit Zucker zusammen gelassen werden kann, ohne ihn zur Gährung zu bringen, und dass er erst nach dieser Zeit ihn in

Digitized by Google

Alkohol und Kohlensäure umwandelt. Auch erinnert man sich, dass man bei Behandlung der Bierhefe mit gewissen chemischen Agentien dieselbe geeignet macht, die schleimige Gährung zu erzeugen. Es geht daher aus allen diesen Thatsachen hervor, dass ein Ferment eben wegen seiner Eigenschaft, Gährung zu erzeugen, seiner Natur nach äusserst veränderlich ist, und dass es nach dem Grade seiner Veränderung verschiedene Wirkungen haben kann, dass man beim Studium der Veränderungen, die ein Ferment bei einem Körper hervorbringt, immer den Zustand des Ferments, welches man anwendet, berücksichtigen und sich überzeugen muss, dass es während der Gährung keine Modificationen erleidet. Ohne diese Vorsichtsmaassregeln würde man, statt das Resultat der Wirkung eines einzigen Ferments auf eine organische Substanz zu haben, nur die complicirten Producte einer Reihe von Fermenten haben, von denen ein jedes verschieden reagirte.

Um das, was wir so eben behaupteten, zu beweisen, wollen wir nur erwähnen, dass die frischen Membranen unter gewissen atmosphärischen Zuständen eine sehr schnelle Zersetzung erleiden können und dass sie, indem sie die verschiedenen Grade der Zersetzung durchlaufen, geeignet werden, wenn man sie mit Zucker zusammengebracht, zuerst Milchsäure, nachher Mannit, eine klebrige Substanz, endlich Alkohol und Kohlensäure zu bilden. Wenn man daher eine sich verändernde Membrane anwendet, so erhält man nur complicirte Producte und die Erscheinungen verlieren ihre ganze Einfachheit. Wenn man aber im Gegentheil den Augenblick trifft, wo die Membrane die Milchgährung erzeugen kann, und sie alsdann mit Zucker zusammenbringt, so sieht man, dass in diesem Falle der letztere vollständig in reine Milchsäure umgewandelt ist, wie einer von uns kürzlich der Academie der Wissenschaften angezeigt hat.

Diese Phänomene zeigen die grösste Analogie mit den Beobachtungen, welche Pelouze kürzlich bei der Destillation organischer Substanzen gemacht hat. Bekanntlich machte er die Bemerkung, dass es, um die nach einander folgenden Modificationen, welche eine organische Substanz durch die Destillation erleidet, zu untersuchen, von Wichtigkeit war, den Grad von Wärme, der man sie unterwarf, zu berücksichtigen. Wir glauben ebenfalls, dass es bei dem Studium der Milchgährung nö-

Digitized by Google

thig ist, seine ganze Aufmerksamkeit auf die Modificationen, welche das Ferment erleidet, zu richten, weil man sonst eben so complicirte Reactionen erhalten würde, wie die sind, welche die Destillation der organischen Substanzen vor den Untersuchungen Pelouze's zeigte.

Ehe wir uns in die besondere Untersuchung der Reactionen einlassen, unter deren Einflusse sich die Milchsäure bildet, wollen wir hier die allgemeinen Bedingungen angeben, welche die Milchgährung charakterisiren. Bis jetzt hatte man geglaubt, dass sich die Milchsäure selten allein erzeuge, dass sie aber eins der Resultate der sogenannten schleimigen Gährung wäre. Wir haben dagegen gefunden, dass es eine gewisse Anzahl von neutralen Körpern giebt, die sich ganz in reine Milchsäure umwandeln können. Fast alle organischen stickstoffhaltigen Stoffe aus dem Thier- oder Pflanzenreiche können, wenn sie an der Luft eine Modification erlitten haben, geeignet werden, die Milchgährung zu bewirken; aber nicht alle erhalten diese Eigenschaft in demselben Grade. Das Dextrin und der Käsestoff scheinen dieselbe in sehr hohem Grade zu besitzen.

Die Luft wirkt durch ihre Elemente bei der Milchgährung nur ein, weil sie die thierische Substanz in Milchferment umwandelt. Ist aber die Modification der thierischen Substanz bewirkt, so dauert die Gährung ohne Anwesenheit der Luft fort.

Die verschiedenen die Weingährung verzögernden Agentien können auch die Milchgährung aufhalten.

Die neutralen Substanzen, welche dieselbe Elementarzusammensetzung wie die Milchsäure haben, können die Milchgährung erleiden. Wir haben gesehen, dass das Dextrin und der Milchzucker sich mit grosser Leichtigkeit in Milchsäure umwandeln.

Nachdem wir die Charaktere der Milchgährung dargelegt haben, wollen wir nach einander die verschiedenen Fälle, in denen sich die Milchsäure bildet, durchgehen, indem wir bei denen verweilen, welche entweder in theoretischer Hinsicht, oder wegen der Anwendungen, die sie zulassen, von Wichtigkeit sein können. Da wir die Umstände genau dargelegt haben, die eine Milchgährung complicirt machen können, wollen wir jetzt durch einige Beispiele die ganze Einfachheit darthun, welche die Milchgährung zeigt, wenn man sie von den sie begleitenden Nebenumständen hat frei erhalten können.

Digitized by Google

Bekanntlich können die in dem Magen enthaltenen Flüssigkeiten unter gewissen Umständen eine stark saure Reaction zeigen. Nun beweisen aber die in dieser Hinsicht angestellten Analysen die Gegenwart der Milchsäure in diesen Flüssigkeiten. Wir mussten zu erklären suchen, wie sie sich bildete. Wir untersuchten zuerst die Wirkung, welche die in den Flüssigkeiten des Magens aufgelösten thierischen Substanzen auf einige neutrale Körper äussern. Unsere Versuche wurden mit Zucker, Gummi, Milchzucker, Stärkemehl und Dextrin angestellt. Indem wir nach einander diese neutralen Substanzen mit den im Magen enthaltenen thierischen Substanzen einer Temperatur von 30—35° aussetzten, sahen wir, dass sie sich zum Theil in Milchsäure umwandeln können. Aber diese Modification zeigte nicht die gewünschte Bestimmtheit. Die Producte der Gährung waren offenbar complicirt. Diess hing von der leichten Veränderung der Substanzen ab, welche die Milchgährung bewirken müssen.

Wir gaben diese Art von Versuchen auf, wobei es unmöglich war, schnelle Veränderungen der Fermente zu vermeiden, um die Wirkung der Membranen auf die neutralen Substanzen zu untersuchen. Unsere Versuche wurden im Allgemeinen mit der Magenhaut von Hunden und Kälbern angestellt, die wir lange Zeit mit vielem Wasser gewaschen hatten. Wir bemerkten, dass die frischen Membranen keine merkliche Wirkung auf die neutralen Substanzen äusserten, dass sie aber, wenn sie einige Zeit in Wasser aufbewahrt wurden, alsdann die Eigenschaft erhielten, die neutralen Substanzen schnell in Milchsäure umzuwandeln.

In vielen Fällen sahen wir, dass eine Haut eine sehr reine Milchgährung erzeugte, wir müssen aber gestehen, dass die Wirkung am gewöhnlichsten complicirt ist und dass die Gährungsproducte zahlreich sind.

Da wir bei den von uns angestellten Versuchen oft die Bemerkung machten, dass eine Haut eine einfache Gährung erzeugt, so konnten wir nicht zweifeln, dass die anderen Producte das Resultat der so schnellen Veränderung sind, welche eine frische Haut beim Einlegen in's Wasser erleidet. Wir mussten daher unsere ganze Aufmerksamkeit darauf richten, wie wir mit einer thierischen Substanz eine einfache und constante

Digitized by Google

Milchgährung erzeugen könnten. Nach vielen fruchtlosen Versuchen sahen wir ein, dass es fast unmöglich war, das vorgesteckte Ziel zu erreichen, wenn man es mit einer thierischen Substanz zu thun hatte, deren Veränderung schnell vor sich ging und die besonders nicht aufgehalten werden konnte, und dass man dagegen eine anwenden musste, welche der Zerstörungskraft nicht mehr unterworfen war und bei der man diese Kraft nach Belieben hervortreten lassen konnte. Auf diese Weise wurden wir veranlasst, die Wirkung der trocknen Häute auf die neutralen Körper zu studiren. Bekanntlich hält sich eine Blase, sobald sie gehörig getrocknet ist, ausserordentlich lange, wenn man sie in trockner Luft lässt. Setzt man sie aber der feuchten Luft aus, so verändert sie sich sogleich und zeigt offenbare Spuren von Zersetzung. Bringt man sie in diesem Zustande mit Rohrzucker oder Milchzucker zusammen, so wandelt sie dieselben alsdann in Milchsäure um. Wir betrachten diese Thatsache als entscheidend. Sie beweist hinreichend, dass gewisse Substanzen thierischen Ursprunges die neutralen Körper in reine Milchsäure umwandeln können. Dieser Versuch bietet eine Schwierigkeit dar, die Jeder leicht würdigen wird. Es ist von Wichtigkeit, dass die Haut in einen Zustand von gehöriger Modification eingetreten ist, um die Milchgährung zu bewirken, und man kann diesen Zustand nur dadurch erkennen, dass man die Körper, welche man gähren lassen will, ihrer Wirkung unterwirft.

Vielleicht ist es hier der Ort, zu erwähnen, dass, wenn wir eine Zuckerlösung der Wirkung einer gehörig modificirten Haut unterwarfen, es uns oft gelungen ist, dieselbe gänzlich in eine Säure umzuwandeln, die wir lange Zeit mit Milchsäure verwechselt haben, die sich aber durch einen eigenthümlichen Charakter davon unterscheidet. Diese Säure ist löslich in Wasser; sie bildet, wie die Milchsäure, mit allen Metalloxyden lösliche Salze. Wenn man sie mit Kalk sättigt, so erzeugt sie, wie die Milchsäure, ein Salz, welches in kleinen, vollkommen weissen Warzen krystallisirt. Aber dieses Salz ist unlöslich in Alkohol, während der milchsaure Kalk sich darin sehr gut auflöst. Bei der Unmöglichkeit, worin wir uns befanden, diese Säure nach Belieben wieder erzeugen zu können, konnten wir eins ihrer Salze weder untersuchen noch analysiren.

Digitized by Google

Aus den von uns angeführten Versuchen hatten wir daher allen Grund, zu schliessen, dass fast alle thierischen Substanzen gewisse neutrale Körper in Milchsäure umwandeln können, dass aber diese Umwandlung nur dann rein erfolgt, wenn man die schnelle Zersetzung hindern kann, welche die thierischen Substanzen in sehr vielen Fällen erleiden.

Wir wollen jetzt von den Versuchen Rechenschaft ablegen, die wir anstellten, um die Anwesenheit der Milchsäure in den Pflanzen zu erklären. Man findet oft die Milchsäure im freien oder gebundenen Zustande in den Säften gewisser Pflanzen. Zahlreiche Versuche haben bewiesen, dass sich diese Säure oft in dem Safte der Runkelrübe, selbst auf Kosten des darin enthaltenen Zuckers, bildet. Wir glaubten, dass es sowohl vom theoretischen als praktischen Gesichtspuncte aus interessant sein würde, zu bestimmen, unter welchen Umständen die Milchgährung in den Pflanzen erfolgt.

Die Wirkung der Häute auf den Zucker gab uns das Recht, zu glauben, dass die Milchsäure durch die Wirkung der eiweissstoffartigen Substanz auf den in den Pflanzen enthaltenen Zucker gebildet werde. Wir erkannten bald, dass der an der Luft modificirte Pflanzeneiweissstoff oft den Zucker in Milchsäure umwandeln kann, dass aber diese Reaction von dem Zustande der Veränderung, worin er sich befindet, abhängt. Da uns bis jetzt die Eigenschaften dieses Eiweissstoffes, der wahrscheinlich in der Pflanzenwelt eine wichtige Rolle spielt, unbekannt sind, so war es uns nicht möglich, eine einfache Milchgährung mit dem Pflanzeneiweissstoffe zu erzeugen, der aus allen Pflanzensäften erhalten wird. Wir mussten daher die Fälle ausser Acht lassen, welche uns eine gewisse Complicirung zu zeigen schienen, und wir verweilten bei dem folgenden, der einer der einfachsten ist, welche man beobachten kann.

Bekannt ist die merkwürdige Wirkung der Diastase auf das Stärkemehl. Sie wandelt, wie man weiss, dasselbe schnell in Dextrin und in Zucker um. Wenn man, statt frisch bereitete Diastase auf Stärkemehl reagiren zu lassen, Diastase anwendet, welche 2 oder 3 Tage der feuchten Luft ausgesetzt war, so erleidet sie alsdann eine Modification und erhält die Eigenschaft, das Stärkemehl in Milchsäure umzuwandeln, wobei letztere wahrscheinlich den intermediären Zustand des Dex-

Digitized by Google

trins durchläuft. Diese Modification erfolgt schnell, und zwar gewöhnlich ohne Gasentwickelung und ohne Luftzutritt. Wenn sich die Diastase nicht gänzlich modificirt hätte, so könnte sie eine gewisse Menge von Zucker bilden, welche unter dem Einflusse der thierischen Substanz in Gährung gerathen und Alkohol und Kohlensäure geben würde. Es ist aber offenbar, dass dieses Phänomen von der Milchgährung unabhängig ist. Wir konnten auf diese Weise eine ziemlich grosse Menge von Milchsäure bilden, indem wir die angegebene Reaction benutzten. Wir feuchteten gekeimte Gerste ein wenig an und setzten sie 2 oder 3 Tage der Luft aus. Wir zerquetschten sie und brachten sie in Wasser, wobei wir das Gefäss bei einer Temperatur von 20—25° erhielten. Die Flüssigkeit wurde warm und nach wenigen Tagen stark sauer. Man kann sie alsdann filtriren, sie mit Kalk sättigen und den milchsauren Kalk in Alkohol krystallisiren lassen. Auf diese Weise wird die grosse Menge von phosphorsaurem Kalk und von phosphorsaurer Magnesia, so wie von Dextrin entfernt, welche die Milchsäure aufgelöst enthält. In diesem Falle erfolgt die Milchgährung ganz vollkommen und ist niemals von secundären Producten begleitet. Wir fanden niemals Mannit in der Flüssigkeit.

Es ist daher ganz gewiss, dass die eiweissstoffartigen Substanzen, welche man in den Pflanzen findet, durch ihre Veränderung an der Luft geeignet werden können, die Milchgährung zu bewirken, und dass die veränderte Diastase durch die Leichtigkeit, mit der sie dieselbe erzeugt, merkwürdig ist.

Die Genauigkeit des eben erwähnten Versuches hängt offenbar von der Natur des Ferments und von der Beständigkeit des Dextrins ab, welches nicht, wie der Zucker, die Eigenschaft besitzt, unter dem Einflusse verschiedener thierischer Substanzen veränderliche Phänomene zu erzeugen.

Wenn man die einfache Art betrachtet, wie die eben angegebene Modification bewirkt wird, so wie die Leichtigkeit, mit der sie sich erzeugt, so wird man versucht, sie als analog derjenigen zu betrachten, welche täglich in den Pflanzen stattfindet, und Alles lässt glauben, dass dieses plötzliche Erscheinen von organischen Säuren in gewissen Früchten von Phänomenen derselben Ordnung herrührt.

Wir hätten hier noch zahlreiche Versuche anführen kön-

Digitized by Google

nen, die wir angestellt haben, um die Bildung der Milchsäure in den Pflanzen zu erklären; wir haben aber geglaubt, dass die so eben angeführte Thatsache dazu dienen kann, alle anderen zu erklären, und dass sie den Beweis liefert, wie eine stickstoffhaltige Substanz aus dem Pflanzenreiche, nachdem sie der Luft ausgesetzt worden ist, einen neutralen Körper in reine Milchsäure umwandeln kann.

Wir wollen hier blos das erwähnen, dass die Erzeugung der Milchsäure in dem sauren Wasser der Stärkefabricanten das Resultat einer völlig reinen Milchgährung ist.

Wir erwähnten zuvor, dass eine Temperatur von 100° die Milchgährung aufhalten kann. Wenn man eine unter den eben angegebenen Umständen erhaltene Auflösung von gekeimter Gerste bis zum Sieden erhitzt, so wird die Milchgährung sogleich aufgehoben. Wir bemerkten aber, dass das Ferment nicht ganz zerstört war und dass es unter gewissen atmosphärischen Einflüssen, wenn man es nicht zu lange der Hitze ausgesetzt hatte, zum Theil seine Kraft wieder erhalten und geeignet werden kann, noch Milchsäure zu erzeugen. Die in den Früchten vorkommenden stickstoffhaltigen Substanzen besitzen ebenfalls diese Eigenschaft. Diese Thatsache schien uns wichtig, weil wir glauben, dass sie gewisse bei der Zuckerfabrication vorkommende Zufälle erklären kann. Bekanntlich hat man in der letztern Zeit den Vorschlag gemacht, die Runkelrüben und das Zuckerrohr zu trocknen und sie in diesem Zustande aufzubewahren, um den darin enthaltenen Zucker zu einer für die Arbeit günstigern Zeit daraus zu erhalten. Das Trocknen hat in diesem Falle nicht blos den Zweck, das in den Pflanzen enthaltene Wasser zu entziehen, sondern auch die eiweissstoffartige Substanz zum Gerinnen zu bringen und so die Wirkung zu verhindern, welche sie auf den Zucker äussern kann. Wir haben uns davon überzeugt, dass die in den getrockneten Substanzen enthaltenen Fermente ihre erste Kraft wieder erhalten und den Zukker in Milchsäure umwandeln können. Wir haben das getrocknete Rohr bei der Untersuchung oft sehr sauer gefunden. Wir überlassen es Personen, welche die Fabrication des Zuckers kennen, den ganzen Schaden zu würdigen, welchen ein solcher Zufall bei diesem Industriezweige veranlassen kann.

Zum Schlusse wollen wir hinsichtlich der die Milchgäh-

Digitized by Google

rung in den Pflanzen begleitenden Phänomene eine Thatsache anführen, welche die im Anfange aufgeführte Meinung über die auf einander folgenden Modificationen der Fermente bestätigt. Bis jetzt haben wir angenommen, dass die Fermente eine veränderliche Stärke, je nach dem Zustande ihrer Zersetzung, besitzen, es war uns aber nicht möglich gewesen, die verschiedenen Arten von Fermenten durch eigenthümliche physikalische Eigenschaften zu charakterisiren. Bei sorgfältiger Untersuchung der Phänomene, welche die Gährung der gekeimten Gerste zeigt, konnten wir bemerken, in welcher Ordnung die Modificationen der Fermente erfolgten, und es war sogar möglich, den Zeitpunct aufzufinden, wo sie begannen.

Es ist ganz einleuchtend, dass sich die Diastase zuerst bildet. Ihre Gegenwart zeigt sich durch die Wirkung, die sie auf das Stärkemehl äussert, welches sie in Zucker umwandelt. Nachher erkennt man es an der sauren Beschaffenheit der Flüssigkeit, dass das Milchferment zunächst sich bildet. Endlich tritt ein Zeitpunct ein, wo die Flüssigkeit, welche durchsichtig war, sich trübt, und der entstehende Niederschlag ist der Körper, welcher die Weingährung erzeugen kann. In diesem Zeitpuncte bildet sich blos Alkohol und es entwickelt sich Kohlensäure. Um sich zu überzeugen, dass man diesem unlöslichen Niederschlage die Weingährung beimessen muss, kann man die Flüssigkeit filtriren, um das Ferment abzuscheiden, und sogleich hört die Weingährung auf. Diese Thatsache stimmt vollkommen mit allen Beobachtungen überein, welche über die Weingährung gemacht worden sind.

Es blieb uns endlich noch ein Fall der Milchgährung zu untersuchen übrig, der eben so interessant ist wie die, welche wir bis jetzt durchgegangen haben, und der uns gestattete, die Milchsäure in beträchtlicher Menge zu bereiten. Wir meinen die Bildung der Milchsäure in der Milch, welche sauer wird. Bekanntlich ändert sich die Milch, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, schnell und theilt sich in zwei Schichten, in die flüssigen Molken und in den unlöslichen Theil, welcher eine gewisse Menge von fetter Substanz und einen weissen Körper in reichlicher Menge enthält, der unter dem Namen *geronnener Käsestoff* bekannt ist. Die Molken zeigen eine saure Reaction. Wenn man den geronnenen Käsestoff untersucht, so be-

Digitized by Google

merkt man auch, dass diese Substanz das Lakmuspapier sehr merklich röthet. Die Säure, welche sich gebildet hat, ist Milchsäure. Wir wollen sogleich von dieser merkwürdigen Reaction Rechenschaft geben, die bis jetzt noch nicht gehörig erklärt worden war. Da bekanntlich alle Säuren die Eigenschaft besitzen, sich mit dem Käsestoffe zu verbinden, und unlösliche Verbindungen damit bilden, so lässt sich sogleich die Ursache von dem Gerinnen der Milch in diesem Falle leicht erklären, indem man annimmt, dass sich eine gewisse Menge von Milchsäure gebildet hat, welche bei ihrer Verbindung mit dem Käsestoffe den weissen Niederschlag erzeugte. Dieser Niederschlag kann übrigens unmittelbar dadurch erhalten werden, dass man ein wenig Milchsäure in Milch giesst. Wir wollten nachher bestimmen, welches der Körper sei, der in diesem Falle Milchsäure erzeugte, und welches das Ferment, das diese Umwandlung bewirkte.

Die von uns zuvor über die Milchgährung angestellten Versuche liessen glauben, dass der sich in Milchsäure umwandelnde Körper der Milchzucker und das Ferment der Käsestoff sei.

Diese Ansicht stand jedoch mit einer wohlbekannten Thatsache im Widerspruche, der nämlich, dass man, wenn die Milch sauer geworden ist, in den Molken eine beträchtliche Menge von Milchzucker findet. Da nun auch eine grosse Menge von Käsestoff in der Milch sich vorfindet, so war es zum Verwundern, dass der letztere nicht den ganzen Milchzucker in Milchsäure umgewandelt hatte. Indem wir den Niederschlag, der sich von selbst in der sauer gewordenen Milch gebildet hatte, sorgfältig untersuchten, bemerkten wir, dass dieser Körper als eine wirkliche Verbindung des Käsestoffes mit der Milchsäure betrachtet werden muss. Man begreift alsdann, dass der mit einer Säure verbundene Käsestoff nicht mehr die Säuerung des Milchzuckers bewirken kann. Um zu sehen, ob unsere Meinung gegründet sei, suchten wir dem Käsestoffe seine Löslichkeit wiederzugeben, indem wir in geronnene Milch eine geringe Menge von doppelt-kohlensaurem Natron brachten. Der Käsestoff wurde alsdann wieder löslich und konnte auf eine neue Menge von Milchzucker reagiren und ihn in Milchsäure umwandeln. Als die Milch nach 24 oder 30 Stunden von Neuem geronnen war, konnten wir eine neue Menge

Digitized by Google

von doppelt-kohlensaurem Natron zusetzen und so fortfahren, bis der ganze in der Milch enthaltene Milchzucker in Milchsäure umgewandelt war. 2 Liter Milch sättigten ungefähr 75 Gr. doppelt-kohlensaures Natron, und es war uns unmöglich, in dem Producte der Abdampfung die geringste Menge von Milchzucker wiederzufinden, woraus sich ergiebt, dass er ganz in Milchsäure umgewandelt worden war.

Um keinen Zweifel an der Art der Reaction, welche der Käsestoff auf den Milchzucker äussert, übrig zu lassen, liessen wir Milch an der Luft gerinnen, brachten den Niederschlag auf ein Filter und wuschen ihn so lange, bis das Waschwasser nicht mehr sauer war. Wir lösten diesen Käsestoff in doppelt-kohlensaurem Natron auf und brachten diese Auflösung mit käuflichem Milchzucker zusammen. Wir sahen alsdann die Flüssigkeit mehrere Male stark sauer werden, sättigten sie jedesmal mit doppelt-kohlensaurem Natron und konnten aus dieser Flüssigkeit eine grosse Menge von Milchsäure erhalten. Wenn nun aber jede neutrale Substanz ihr eigenthümliches Ferment haben muss, so glauben wir, versichern zu können, dass das wirkliche Ferment des Milchzuckers der Käsestoff ist, oder dass er sich zum Milchzucker so wie die Bierhefe zum Rohrzucker verhält.

Bekanntlich verändert sich die geronnene Milch ziemlich schnell, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, und sie zeigt alle Phänomene des Faulens der thierischen Substanzen. Wir sahen, dass der Käsestoff, welcher auf den Milchzucker reagirt, um Milchsäure zu bilden, sich lange Zeit erhalten kann, ohne Spuren von Zersetzung zu zeigen. Die Wirkung, welche er auf einen andern Körper äussert, bewahrt ihn gewissermaassen vor seiner eignen Veränderung. Um diess zu beweisen, theilten wir eine gewisse Menge Milch in 2 Theile. Der eine wurde mit doppelt-kohlensaurem Natron behandelt, der andere der Luft ausgesetzt. Der letztere war schon seit langer Zeit verfault, als der andere noch keine Spur von Zersetzung zeigte. Wir glauben jedoch, dass der Käsestoff nicht das Vermögen besitzt, eine unbegrenzte Menge von Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln, wir haben uns selbst überzeugt, dass er endlich diese Eigenschaft verliert. Es fragt sich aber, ob, wenn seine Wirkung auf den Milchzucker erschöpft ist, er nicht vielleicht fähig

Digitized by Google

ist, noch eine andere Art von Gährung zu bewirken. Diesen wichtigen Punct wollen wir in der Folge genauer untersuchen.

Das von uns angewandte Verfahren zur Bereitung der Milchsäure und der milchsauren Salze ist so einfach, dass wir der Meinung sind, es werde von nun an befolgt werden. In 3 oder 4 Liter Milch giesst man eine Auflösung von 200 oder 300 Gr. Milchzucker. Man setzt die Flüssigkeit der Luft in einem offenen Gefässe einige Tage lang bei einer Temperatur von 15—20° C. aus. Man bemerkt nach dieser Zeit, dass die Flüssigkeit sehr sauer geworden ist. Sie wird mit kohlensaurem Natron gesättigt. Nach 24 oder 36 Stunden wird sie wieder sauer. Man sättigt sie von Neuem und so fort, bis der ganze Milchzucker in Milchsäure umgewandelt ist. Wenn man glaubt, dass die Umwandlung vollständig ist, lässt man die Milch sieden, um den Käsestoff zum Gerinnen zu bringen. Man filtrirt und dampft die Flüssigkeit vorsichtig bei einer nicht sehr hohen Temperatur bis zur Sirupsconsistenz ab. Das Product der Abdampfung wird mit Alkohol von 38° behandelt, welcher das milchsaure Natron auflöst. Man bringt alsdann in diese weingeistige Auflösung Schwefelsäure in gehöriger Menge, welche schwefelsaures Natron bildet, das niederfällt, und die Flüssigkeit kann nach dem Filtriren und Abdampfen fast reine Milchsäure geben. Um sie im Zustande der Reinheit zu erhalten, sättigt man sie mit Kreide. Es bildet sich milchsaurer Kalk, der sogleich in ganz weissen Warzen krystallisirt und woraus man die Milchsäure durch die gewöhnlichen Verfahrungsarten erhalten kann.

Offenbar könnte man die Milchsäure mit jeder andern Basis *) sättigen und in sehr kurzer Zeit krystallisirte milchsaure Salze erhalten.

Wir sahen bei den von uns über die Milchgährung angestellten Versuchen den Milchzucker sich nur erst dann in Alkohol und in Kohlensäure umwandeln, wenn die Flüssigkeit lange Zeit sauer geblieben war. Wir glauben daher, dass der

*) Wir haben kürzlich vernommen, dass ein Fabricant chemischer Producte nach der ihm von uns gemachten Anzeige die Milchsäure aus dem sauren Wasser der Stärkefabricanten gewinnt, indem er dasselbe mit kohlensaurem Kalke sättigt.

Digitized by Google

Milchzucker die Weingährung nur dann erleidet, wenn er durch eine Säure in Traubenzucker umgewandelt wurde. Wir betrachten jedoch diese Frage noch nicht als entschieden, denn es ist seit Dubrunfaut's Versuchen bekannt, dass ein Ferment den Rohrzucker in Traubenzucker umwandeln kann. Der Milchzucker könnte vielleicht eine ähnliche Modification erleiden. Da aber diese Frage zur Weingährung gehört, so haben wir sie in dieser Abhandlung nicht untersucht.

Diess sind die Thatsachen, welche zusammengenommen das ausmachen, was wir die Milchgährung glaubten nennen zu müssen. Hoffentlich wird man zu einer Zeit, wo über die organischen Substanzen zahlreich angestellte Versuche die Veränderungen oder Umwandlungen kennen gelehrt haben, die sie unter dem Einflusse mit grosser Kraft begabter chemischer Agentien erleiden, es uns einigen Dank wissen, dass wir eine Art von Reaction studirt haben, die uns zu den Mitteln leiten kann, welche die Natur anwendet, um die Bildung gewisser Säuren in den Pflanzen zu bewirken.

In einer nächsten Abhandlung wollen wir die Umstände angeben, welche die Anwesenheit des Mannits bewirken oder begleiten, und wir werden hoffentlich einiges Licht über die Bildung dieses sonderbaren Productes verbreiten.

XLIX.

Vorkommen des Vanadins.

Hr. Prof. Kersten hat seine Untersuchungen über das Vorkommen des Vanadins in den Mansfeldischen Kupferschlakken fortgesetzt und nicht allein in den blauen Schieferschlakken von den verschiedenen Mansfelder Kupferhütten, sondern auch in den anders gefärbten Erzschlacken, z. B. den schwarzen und grauen, Vanadin gefunden. Auch die Schieferschlakken von Sangerhausen enthalten sämmtlich Vanadin und zwar, wie bei den Mansfeldischen, die blauen und schwarzen am mehrsten, die braunen und grauen am wenigsten. Eben so gab sich in Kupfererzschlacken von der Friedrichshütte unweit Richelsdorf in Hessen, welche gleichfalls Kupferschiefer zu Gute macht, ein Gehalt von Vanadin zu erkennen. Auch in den aus

Digitized by Google

den Kupferschiefern erhaltenen metallischen Schmelzproducten, Kupferstein, Schwarzkupfer, selbst im Gaarkupfer fand sich noch Vanadin. Das Vanadin scheint also ein wesentlicher Begleiter der Mansfelder Kupferschieferformation und ihrer Fortsetzung zu Richelsdorf u. s. w. zu sein. Um die Quelle des Vanadingehaltes der untersuchten Producte aufzufinden, prüfte Hr. Prof. Kersten die gewöhnlichen Kupfererze des Kupferschiefers, Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferstein u. s. w., so wie den dichten Flussspath von Rottleberode am Harz, welcher beim Verschmelzen der Erze als Flussmittel zugeschlagen wird, auf einen Gehalt an Vanadin, aber in keinem der untersuchten Mineralien konnte auch nur eine Spur von Vanadin aufgefunden werden. Dagegen zeigten Stücke von Kupferschiefer, an welchen mit der Loupe keine metallischen Beimengungen sichtbar waren, bei der Prüfung einen Vanadingehalt, wodurch es wahrscheinlich wurde, dass die eigentliche Kupferschiefermasse vanadinhaltig ist. Der Vanadingehalt des Schiefers scheint eben so gross zu sein als der der Schlacken vom Verschmelzen desselben. Wahrscheinlich ist das Vanadin mit den erdigen Bestandtheilen des Kupferschiefers verbunden, oder dieser ist, ähnlich dem von Svanberg untersuchten Hydrophit, mit einem vanadinsauren thonerdehaltigen Minerale gemengt.

In den Rohschlacken von Kupferhütten, welche keinen Kupferschiefer, sondern andere Kupfererze verschmelzen, fand sich *kein* Vanadin, wodurch die Ansicht unterstützt wird, dass das Metall in der Bergart, aber nicht in den Erzen enthalten ist.

L.

Stickstoffgehalt des Torfes.

Hr. W. F. Fürst zu Salm-Horstmar hat, veranlasst durch die Analysen des Torfes von Mulder und Regnault, welche keinen Stickstoffgehalt angeben, den bei Coesfeld sich findenden schweren schwarzbraunen Torf einer Prüfung auf Stickstoff unterworfen.

Das Torfpulver wurde mit Kalihydrat geglüht und die sich bildenden Gase durch Salzsäure geleitet. Der nach dem Abdampfen der Flüssigkeit zurückgebliebene Salmiak wurde durch

Digitized by Google

Sublimation gereinigt. 0,299 Torf gaben 0,024 Salmiak = 0,0063 oder 2,1 p. C. Stickstoff.

Poggend. Ann. 1841. No. 8.

LI.

Bestimmung des Schwefels bei der Analyse des Eisens.

Die *Revue scientifique (Août et Sept. 1841)* enthält über diesen Gegenstand eine Abhandlung von Van den Broeck, worin der Verf. bemerkt, dass die Methode von Karsten zur Bestimmung des Schwefels im Eisen, durch Auflösen in kalter Salzsäure und Einleiten des gebildeten Schwefelwasserstoffgases in eine Auflösung von Bleizucker, an manchen Uebelständen leide. Als der wesentlichste wird hervorgehoben, dass die Methode nicht erlaubt, die Reaction durch Wärme zu unterstützen, weil sonst ein Theil der Salzsäure übergerissen werden und Chlorblei bilden würde, dessen Trennung vom Schwefelblei nicht vollständig gelingt. Bisweilen erfolgt, selbst ohne dass man Wärme anwendet, ein Uebergehen einer kleinen Menge von Salzsäure.

Der Verf. stellte sich aus diesem Grunde die Aufgabe, eine gegen die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases sehr empfindliche Substanz aufzusuchen, welche erlauben würde, die Retorte, worin die Auflösung des Eisens geschieht, zu erwärmen, und deren Chlorür sich leicht vom Schwefelmetall würde trennen lassen. Eine solche fand sich im salpetersauren Silberoxyd. Der Apparat besteht aus einer tubulirten Retorte, deren Hals mit drei bis zu $\frac{2}{3}$ mit etwas saurer salpetersaurer Silberlösung gefüllten Eprouvetten communicirt, durch welche das aus der Retorte tretende Gas streichen muss. Im Tubulus der Retorte ist ein Sförmiges Rohr zum Einfüllen der Salzsäure und ausserdem ein Rohr eingesetzt, durch welches man einen Strom von reinem Wasserstoffgas in den Apparat leiten kann.

Man füllt zuerst den Apparat mit Wasserstoffgas, um die atmosphärische Luft auszutreiben, giesst dann die Salzsäure auf das Eisen, erwärmt sobald es nöthig ist und treibt zum Schlusse das in der Retorte befindliche Gas durch Wasserstoffgas aus.

Digitized by Google

Das in den Eprouvetten niedergefallene Gemenge von Chlorsilber und Schwefelsilber wird durch Decantiren ausgewaschen, dann mit Ammoniak digerirt, um das Chlorsilber aufzulösen, das zurückbleibende Schwefelsilber abfiltrirt, gewaschen und gewogen, und daraus der Schwefelgehalt des Eisens berechnet. Das gebildete Schwefelsilber enthält 12,96 p. C. Schwefel.

LII.

Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1841.

Die Gesellschaft hat am 22. Mai 1841 zur Beantwortung vor dem ersten Januar 1843 16 Fragen gestellt, von denen die folgenden unsere Leser zunächst interessiren dürften:

1) Welche chemischen Veränderungen erleiden die Früchte bis zur Reife? Die Gesellschaft wünscht die genaue Analyse mehrerer Arten von Früchten und die Anwendung der Resultate auf die Pflanzenphysiologie.

2) Die Gesellschaft wünscht eine genaue Vergleichung der chemischen und physiologischen Eigenschaften des animalischen und des vegetabilischen Eiweisses. Sie verlangt, dass eine sichere Methode angegeben werde, um diese Substanz sowohl aus Pflanzen als Thierkörpern in vollkommen reinem Zustande darzustellen, und dass ferner durch genaue Versuche bewiesen werde, wodurch die beiden Arten des Eiweisses sich von einander unterscheiden, wenn sie nicht, wie allgemein angenommen wurde, eine und dieselbe Substanz sind.

3) Welche Verschiedenheit findet statt zwischen dem Magensafte der warmblütigen Wirbelthiere und dem der Fische und Amphibien? Wie werden die Veränderungen, welche die Nahrungsmittel im Magen erleiden, bei so verschiedenen Temperaturen durch die Vermittelung dieser Flüssigkeiten bewirkt?

4) Welches ist der Ursprung des Eisenoxydhydrats, das man in Lagern in einer gewissen Tiefe im Sandboden, vorzüglich in dem bedeckten Sande der Haiden findet? Welche Beziehung findet zwischen diesen Ocherschichten und den Pflanzen statt, die auf den Bodenarten wachsen, in welchen sie sich finden?

Digitized by Google

5) Wird der Kohlenstoff in den Pflanzen durch die Zersetzung der Kohlensäure oder einer andern Substanz erzeugt? Tritt die Kohlensäure, wenn sie es ist, welche den Kohlenstoff liefert, in die Pflanzen aus dem Boden durch die Wurzeln, oder aus der Atmosphäre durch die grünen Theile ein, oder endlich durch beide Organe zugleich?

Giebt es ausser der Kohlensäure andere im Wasser des Bodens aufgelöste kohlehaltige Substanzen, welche von den Pflanzen mit dem Wasser absorbirt werden? Welches sind dieselben und wie kann man die Abscheidung des Kohlenstoffes sowohl aus diesen Substanzen als aus der Kohlensäure erklären?

6) Man wünscht, dass durch genaue Versuche der Einfluss der Wärme auf das absorbirende Vermögen durchsichtiger Schichten *(écrans)* und im Allgemeinen auf die Farben der Körper aufgeklärt werde, und dass die Zweifel, welche noch über das Erglühen mehrerer Körper bei sehr hohen Temperaturen stattfinden, gehoben werden.

Ausserdem hat die Gesellschaft mehrere ihrer früheren Fragen, namentlich die in Betreff des Chlorophylls, der Respiration, der katalytischen Kraft, der indifferenten vegetabilischen Stoffe erneuert, deren Beantwortung aber noch vor dem 1. Januar 1842 erfolgen muss.

Der Preis einer genügenden Beantwortung besteht in einer goldenen Medaille von 150 holländ. Gulden, und ausserdem, wenn die Beantwortung dessen für werth gehalten wird, einer Gratification von 150 holländ. Gulden. Die Arbeiten müssen leserlich geschrieben *(bien lisiblement écrites)*, in holländischer, französischer, englischer, italiänischer, lateinischer oder deutscher Sprache (mit lateinischen Lettern) abgefasst und frankirt, mit versiegelten Zetteln nach gewöhnlicher Weise, an J. G. S. van Breda, beständigen Secretair der Gesellschaft zu Harlem, eingesandt werden.

Digitized by Google

Literatur.

Handbuch der populären Chemie in ihrer vielseitigen Beziehung zum gemeinen Leben und vorzüglich zur Gewerbskunde, so wie der mannigfaltigen Benützung chemischer Grundsätze und Thatsachen. Ein unentbehrliches Hülfsbuch für Nichtstudirte, insbesondere etc. Nach den neuesten etc. zusammengestellt und herausgegeben von M. S. Ehrmann, Magister der Pharm., Prof. etc. 1. Bd. Wien 1840. Verlag von Singer und Göring.

Grundriss der Naturlehre oder Darstellung der Undulation, als wesentliche Grundlage der gesammten Naturkunde und als Schlüssel zu vielen Geheimnissen der Natur. Mit sorgfältiger Umgehung aller Hypothesen, auf rein mathematische Principien gegründet. Von Moritz Rubrom. Wien 1841. Verlag von Singer und Goering.

De l'arsenic, suivi d'une instruction propre à servir de guide aux experts dans les cas d'empoissonnement etc. Par With. Danger et Flandin. 8. Paris, Bachelier. 5 Fr.

Dr. Thomas Graham's Lehrbuch der Chemie. Bearb. von Dr. F. J. Otto, Prof. der Chemie am Coll. Carolin. zu Braunschweig. 8. u. 9. Lfg. Mit 26 Holzschn. Braunschweig, bei Vieweg und Sohn. 1841.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, von J. J. Berzelius. Im Deutschen herausgeg. von F. Wöhler. 20. Jahrgang. 1. Heft: Physik. 3. Heft: Org. Chemie. Geologie. Tübingen, bei Laupp. 1841.

Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius, übers. von F. Wöhler. 10. Bd. 5. (letztes) Heft. Dresden u. Leipzig, Arnold. 1841.

Handbuch der theoretischen Chemie. Von Leopold Gmelin. 4. bedeutend verm. und verb. Aufl. 1. Bd. 1. Lfg. Heidelberg 1841. Universitätsbuchhandl. von K. Winter.

Neuere Beiträge zur Physik u. Chemie. Von Dr. Rudolph Böttger. Frankfurt a. M., Sauerländer. 1841.

Digitized by Google

LIII.

Chemische Untersuchung über die blaue Färbung des Ultramarins.

Von

Dr. L. ELSNER.

Es ist jedem Chemiker bekannt, dass die Arbeiten über den Ultramarin von Clement und Desormes *), C. G. Gmelin **) und zuletzt von Varrentrapp ***) es bis jetzt noch völlig unentschieden gelassen haben, was eigentlich die Ursache der blauen Färbung des Ultramarins sei. Es schien mir daher wichtig, eine Reihe von Versuchen anzustellen, um wo möglich eine chemische Erklärung für diese höchst merkwürdige und interessante Färbung aufzufinden; ich werde diese Untersuchung im Folgenden mittheilen, indem ich durch viele und sehr oft wiederholte Versuche dahin gelangt bin, eine chemische Erklärung von dieser Thatsache geben zu können, welche die durchaus nöthigen Bedingungen feststellt, unter denen diese blaue Färbung nur entsteht, woraus eben so folgt, dass sie nie entsteht, wenn auch nur eine oder die andere dieser Bedingungen unberücksichtigt bleibt.

Ehe ich jedoch zu dem wesentlichen Theile dieser Untersuchung übergehe, möge hier noch eine geschichtliche Bemerkung über die zufällige Bildung von künstlichem Ultramarin (*Lapis lazuli*) ihren Platz finden.

Die Beobachtungen von zufälliger Bildung von Ultramarin sind bekanntlich von Tassaërt und Kuhlmann theils in aus Sandsteinen gebauten Sodaöfen, theils in Oefen, in welchen Glaubersalz geglüht wurde, gemacht worden. Vauquelin's Analyse (*Ann. de Chimie T. LXXXIX. p. 88.*) zeigte die grösste Aehnlichkeit dieser Substanz mit Lasurstein. Die Beobachtung Tassaërt's fällt in das Jahr 1814. — Allein es scheint weniger bekannt zu sein, dass schon v. Göthe im Jahre 1787 bei seinem Aufenthalte in Palermo (s. dessen italiänische

*) *Traité de Chimie appliquée aux arts, par J. Dumas, T. II p. 419*, übers. von Engelhart Bd. II. S. 433 f.

**) Poggend. Ann. Bd. XIV. S. 363.

***) Ebendas. Bd. XLIX.

Reise) eine ähnliche Beobachtung anführt, indem er erzählt, dass sich in den sicilianischen Kalköfen ein Feuererzeugniss, eine Art Glasfluss finde, von hellblauer bis dunkelblauer Farbe, welcher als *Lapis lazuli* von dasigen Künstlern beim Furniren von Altären u. s. w. gebraucht würde. — Man könnte diese Beobachtung vielleicht als eine hier nicht an ihren Ort gehörige betrachten, allein ich werde weiter unten einen Versuch anführen, aus welchem hervorgeht, dass sich in der That auch mittelst Kalk eine blaue Farbe hervorbringen lässt, die Aehnlichkeit mit der Farbe des Ultramarins hat.

Nach dieser kurzen Bemerkung gehe ich sogleich zu dem eigentlich wesentlichen Theile dieser Untersuchung über.

Es ist eine ausgemachte Thatsache, dass beide, der natürliche Ultramarin eben so wie der künstlich bereitete, bei Behandlung mit Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe verlieren; — ihre Färbung muss daher mit ihrem Schwefelgehalt in einer nicht zu trennenden Beziehung stehen; aber der Schwefel für sich kann demnach unmöglich das allein Wesentliche sein, es muss dieses eine Schwefelverbindung sein, welche, mit Säuren behandelt, sich zersetzt und deren Schwefelgehalt hierbei als Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Es ist demnach die Aufgabe, zu finden, welches diese Schwefelverbindung oder Schwefelverbindungen sind, welche diese blaue Färbung hervorrufen; zur Lösung dieser Frage wurde nun folgende Reihe von Versuchen angestellt.

Nach allen Analysen sind die Hauptbestandtheile des Ultramarins: Natron, Thonerde, Kieselerde und Schwefel. Diese mussten daher als Ausgangspuncte betrachtet werden bei der Anstellung der einzelnen Versuche; zu diesem Zwecke wurde nun folgendermaassen verfahren.

1) Es wurde *chemisch reine Thonerde* in eine Kugelröhre gefüllt und in einem Strome durch eine Röhre von Chlorcalcium getrockneten Schwefelwasserstoffgases bis zum Rothglühen erhitzt. Nach Abkühlung der Glaskugel zeigte sich *keine* auffallende Farbenveränderung der Thonerde.

2) Thonerde, mit trocknem kohlensaurem Natron gemischt und wie bei 1 behandelt, gab eine *citronengelbe* Masse, die beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe verlor.

Digitized by Google

3) Eine Beimischung von Kieselerde zu Thonerde und Natron zeigte nur eine gelbröthliche Färbung.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass Thonerde, Natron, Kieselerde und Schwefel keine blaue Färbung hervorbringen; ich werde weiter unten auf eine noch bestimmtere Weise zeigen, dass diese Behauptung völlig richtig ist.

Ich erinnerte mich nun, dass Spuren von Eisen durch Schwefelwasserstoffgas bisweilen mit deutlich *grüner* Farbe gefällt werden, so dass Anfänger in analytischen Arbeiten bisweilen versucht sind, den Niederschlag für Chromoxyd zu halten; es wurden demnach die Versuche in folgender Art fortgesetzt.

4) Chemisch reine Thonerde, mit einer Spur Eisenvitriollösung angerührt, getrocknet und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wie bei 1, gab mir eine grau gefärbte Masse.

5) Kieselerde, eben so wie bei 4 behandelt, gab auch nur eine graue Masse.

6) Trocknes kohlensaures Natron sowohl wie Aetznatron, mit einer Spur Eisenvitriol vermischt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, gab eine *schwärzlich-grüne* Masse, die beim Behandeln mit Wasser schmuzig-*grün* wurde.

7) Thonerde und trocknes kohlensaures Natron, mit einer Spur Eisenvitriol gemischt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, gab mir ein graugrünes Pulver; mit Wasser angerührt, wurde die Farbe *grünlich-blau*.

Schon nach diesen Versuchen scheint ein Gehalt von Schwefelnatrium und ein geringer Gehalt von Schwefeleisen wesentlich zur Hervorbringung einer wenigstens andern als gelben Färbung.

Es wurden nun noch einige Versuche angestellt, ob auch noch andere Basen als Natron durch Schwefeleisen grünlich gefärbt würden.

8) Gewöhnlicher eisenhaltiger gebrannter Kalk wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und eine grünlich-blau gefärbte Verbindung erhalten. Eben so verhielt sich Strontian und Baryt.

Bekannt ist auch, dass jetzt im Handel ein Haarvertilgungsmittel vorkommt, welches *blaugrün* gefärbt ist und bei der Analyse als ein durch Schwefeleisen gefärbtes Calciumsulfhydrat sich ergab, denn es verliert die Verbindung sogleich unter Entwik-

Digitized by Google

kelung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe, sobald sie mit verdünnter Salzsäure behandelt wird.

Es wurde jetzt zu den Versuchen mit der von Gmelin zuerst angegebenen Ultramarinbasis geschritten. Sie wurde, wie bekannt, bereitet durch Auflösen von Kieselerdehydrat in Aetznatronlauge, Zusatz von Thonerdehydrat und Eindampfen der ganzen Mischung zur Trockne. — Es wurden zweierlei Sorten Basis bereitet, einmal eine von Eisen absolut *reine* und eine zweite, die noch in ihrem Thonerdegehalt einen, aber sehr geringen Eisengehalt zeigte. Ich nenne die erstere chemisch reine Basis, die andere die gewöhnliche Basis. Ferner wurde von Eisen absolut reiner Schwefel dadurch dargestellt, dass gewöhnliche Schwefelblumen mit Salzsäure mehrere Male ausgekocht, getrocknet und in Glasretorten sublimirt wurden; — ich nenne ihn chemisch reinen Schwefel, zum Unterschiede von den eisenhaltigen gewöhnlichen Schwefelblumen.

Alle Versuche wurden in einem kleinen Ofen bei Rothglühhitze angestellt, in leicht bedeckten Porcellantiegeln; gewöhnlich blieb die Probe 1½ Stunden im Feuer.

Der erste einleitende Versuch wurde auf folgende Weise angestellt:

20 Th. gewöhnlicher Basis wurden mit 10 Th. gewöhnlicher Schwefelblumen innig gemengt und im Porcellantiegel geglüht. Sie war nach starkem Glühen zu einer *deutlich grünen* Masse zusammengesintert, welche bei Behandlung mit Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe verlor und weisse gelatinöse Kieselerde zurückliess.

Nach Gmelin soll zur Basis noch eine Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel zugesetzt werden. Da nun die zum Versuche angewandte Basis offenbar noch etwas freies Natron enthielt, so war dieser Zusatz weiter nicht nöthig Dieselbe Mischung, blos statt 10 Th. gewöhnlichen Schwefels 5 Th., gab eine blaugrüne Masse.

Glühversuche mit eisenfreier Basis.

1) Die Basis wurde für sich ohne allen Zusatz im Porcellantiegel zwischen Holzkohlen geglüht. — Die Masse war geschmolzen und hatte eine schöne *hochrothe* Farbe, welche unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas verschwand;

Digitized by Google

es war demnach das Färbende Schwefelnatrium gewesen, wie dieselbe Erscheinung jedem Chemiker oft bei Untersuchung von schwefelhaltigen Verbindungen vor der Löthrohrflamme mittelst Soda und Kieselerde vorkommt. Die Entstehung eines Schwefelnatriums hierbei ist leicht erklärlich; das zur Darstellung von Aetznatronlauge verwandte kohlensaure Natron enthielt etwas schwefelsaures Natron, welches beim Glühen zwischen den Kohlen zu Schwefelnatrium reducirt worden war.

2) Die Basis wurde nun mit eisenfreiem Schwefel auf die angegebene Weise geglüht, die Masse war *schwefelgelb*.

3) Dieselbe Basis und derselbe chemisch reine Schwefel wurden nun mit einer höchst geringen Menge Eisenoxydul innig gemischt und wie oben geglüht. Die Masse war alsdann zusammengesintert und hatte eine *deutlich hellgrüne* Farbe bekommen.

Glühversuche mit der gewöhnlichen Basis.

4) Die gewöhnliche Basis, für sich geglüht, wurde orangeroth.

5) Die gewöhnliche Basis, mit chemisch reinem Schwefel innig gemengt, wurde durch Glühen *gelb*, mit einem Stich in's Grünliche. Der Grund hiervon konnte nur in dem geringen Eisengehalte der gewöhnlichen Basis liegen.

6) Die gewöhnliche Basis wurde mit gewöhnlichem Schwefel innig gemengt und geglüht; es wurde jetzt nach dem Glühen eine schöne *grüne* Masse erhalten. Der Grund der rein grünen Farbe ist hier nur in dem Eisengehalte der gewöhnlichen Schwefelblumen zu suchen.

7) Gewöhnliche Basis, mit eisenfreiem Schwefel und einer sehr kleinen Menge Eisenoxydul gemischt und geglüht, gab eine dunkel schwärzlich-*bläuliche* gesinterte Masse. Es schien hierbei noch eine zu grosse Menge Eisenoxydul zugesetzt worden zu sein, es wurde daher derselbe Versuch wiederholt, nur mit einem noch geringern Zusatz von Eisenoxydul, und nun war die Farbe der geglühten Masse schön *blaugrün*.

8) Gewöhnliche Basis, mit chemisch reinem Schwefel und einem Körnchen Eisenvitriol gemengt und geglüht. Es wurde eine zusammengesinterte dunkel grünblaue Masse erhalten; es war augenscheinlich zu viel Eisen genommen worden, denn die mit Salzsäure behandelte Masse wurde unter Entwickelung von

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffgas entfärbt und die Lösung zeigte deutlich mit Schwefelammonium das Vorhandensein von Eisengehalt.

9) Es wurde jetzt ein Theil dieser dunkeln Masse mit etwa noch einmal so viel neuer gewöhnlicher Basis innig gemischt und auf's Neue geglüht, und nun war die Masse nach dem Glühen *schön* und *stark* grün.

Die Resultate aller dieser Versuche zeigen auf's Klarste, dass ein sehr *geringer Gehalt an Eisen wesentlich* mit ist zur Entstehung einer bläulich-grünen Farbe beim Ultramarin.

Um zu sehen, ob aber auch das Vorhandensein von Schwefelnatrium von Einfluss bei der Färbung des Ultramarins sei, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Es wurde die Basis so lange mit Wasser ausgekocht, bis alles freie Natron dadurch entfernt worden war.

10) Diese ausgewaschene Basis wurde nun für sich zwischen Kohlen geglüht, allein die Farbe war *weiss* geblieben.

11) Sie wurde mit eisenhaltigen Schwefelblumen geglüht, allein auch jetzt blieb nur eine schmuzig-*grauweisse* Masse zurück; als aber *natronhaltige* Basis mit eisenhaltigem Schwefel, wie ich oben gezeigt habe, geglüht worden war, wurde eine schön grün gefärbte Masse erhalten.

Aus allen diesen Versuchen geht demnach auf das Bestimmteste hervor, dass die Ursache der blauen Färbung des Ultramarins in einem Vorhandensein sowohl von *Schwefelnatrium* als einem sehr geringen Gehalte an *Schwefeleisen* zu suchen sei, ferner, dass jede dieser beiden Verbindungen einzeln für sich nicht im Stande sei, die blaue Färbung des Ultramarins hervorzubringen.

Der geringe Eisengehalt, der sich bei den Analysen des Ultramarins gefunden hat, ist demnach in der That wesentlich zur Färbung, aber nur ist er nicht allein, wie F. Varrentrapp als Vermuthung aufstellt, die Ursache der Farbe, sondern, wie das Resultat obiger Versuche zeigt, beruht dieselbe im nothwendigen Vorhandensein beider zugleich, nämlich einer Schwefelnatrium-Verbindung mit Schwefeleisen. Anhangsweise will ich noch eines Versuches erwähnen, welcher dafür zu sprechen scheint, dass auch Kalk im Stande ist, eine Art künstlichen Ultramarin zu geben.

Es wurden nämlich trockne Soda, feiner Flusssand, ge-

Digitized by Google

brannter Kalk und Schwefelblumen innig gemischt und geglüht, die erhaltene Masse war deutlich *blau* gefärbt. Ja, ein ganz roher Glühversuch mit Flusssand, Soda, Thonerde und Schwefel gab ein ziemlich gutes künstliches Ultramarin von gewöhnlich blauer Farbe, wobei ich noch bemerken muss, dass alle die erhaltenen grünlich-blauen Proben bei anhaltendem Glühen über einer Spirituslampe immer mehr und mehr blau wurden.

Es ist demnach höchst merkwürdig, wie ein so geringer Gehalt an Schwefeleisen zur Färbung des Ultramarins mit beitragen kann, allein die Sache verhält sich dennoch so, und Färbungen ähnlicher Art sind nicht ohne Beispiel, wenn auch freilich nicht so auffallend, als diess gerade hierbei der Fall ist.

Zur Darstellung des Ultramarins im Grossen ist demnach nur nöthig, ganz gewöhnliche Materialien anzuwenden, kohlensaures Natron, Kieselerde, Thonerde und Schwefel, denn der zufällige Eisengehalt des Schwefels und der Thonerde ist gerade hinreichend, um mit dem Schwefelnatrium zusammen die blaugrüne oder blaue Färbung zu bedingen; ja, es würde gar nicht möglich sein, wie ich oben gezeigt habe, mit völlig eisenfreien Materialien einen blauen oder grünen Ultramarin zu erzeugen. Ein Zweites und sehr Wichtiges hierbei ist freilich auch der Hitzegrad, welches jedem Fabricanten bekannt sein wird.

Ich verlasse mit diesen wenigen Worten diesen Theil der Untersuchung und wende mich jetzt zu der Analyse des jetzt im Handel vorkommenden blauen, grünen, ja selbst *gelben* Ultramarins. Der letztere gehört eigentlich gar nicht hierher, denn er ist keine Schwefelverbindung, sondern ich fand ihn vorzugsweise nur aus „chromsaurem Baryt" bestehend, daher ich diesen hier nur berühre und mich sogleich zu den durch ihren Schwefelgehalt charakterisirten Ultramarinen wende.

Ehe ich die Resultate der Analyse der eben genannten Ultramarine anführe, will ich die Analysen über diesen Gegenstand von Clement, C. G. Gmelin und F. Varrentrapp übersichtlich anführen.

Lasurstein. (Clement u. Desormes.)		Lasurstein. (F. Varrentrapp.)
Natron	23,2	9,09
Thonerde	34,8	31,67
Kieselerde	35,8	45,50

Digitized by Google

Lasurstein. (Clement u. Desormes.)		Lasurstein. (F. Varrentrapp.)
Schwefel	3,1	0,95
Kalk (kohlensaurer)	3,1	3,52 (Kalk)
		0,86 Eisen
		0,42 Chlor
		5,89 Schwefelsäure
		0,12 Wasser.

Künstlicher Pariser Ultramarin. (C. G. Gmelin.)		Künstl. Ultramarin Meissner Fabrik. (F. Varrentrapp.)
Natron (kalihaltig)	12,063	21,47
Kalk	1,546	1,75 Kali
		0,02 Kalk
Thonerde	22,000	23,30
Kieselerde	47,306	45,00
Schwefelsäure	4,679	3,83
Schwefel	0,188	1,683
harzige Substanz, Schwefel, Verlust	12,218	1,063 Eisen.

Man sieht hieraus, dass nur in den Analysen von F. Varrentrapp auf den Eisengehalt Rücksicht genommen worden ist, der aber gerade, wie ich oben gezeigt habe, wesentlich zur Erzeugung der blauen Farbe des Ultramarins ist. Ganz unwesentlich ist stets ein geringer Gehalt an Kalk, Chlor und Wasser. — Die von mir untersuchten Ultramarine gaben oft, schwankend zwischen 0,3 bis 1 p.C., hygroskopisches Wasser. Immer bleibt es interessant, dass der in den zur Fabrication des Ultramarins angewandten Materialien vorhandene zufällige Eisengehalt zugleich aber auch wesentlich ist; dasselbe ist ganz gewiss auch der Fall bei dem natürlichen Lasurstein, der stets mit eingesprengtem Schwefelkies, wie allgemein bekannt ist, vorkommt.

Die von mir zur Analyse angewandten Ultramarinsorten waren, wie oben schon bemerkt, blauer und grüner aus Nürnberg.

Die qualitative Untersuchung beider Sorten ergab, dass sie der Hauptsache nach enthielten: Kieselerde, Thonerde, Natron, Schwefelsäure, Schwefel und Eisen; nur Spuren von Kalkerde, Bittererde, Kali und Chlor wurden gefunden, — Wasser

Digitized by Google

löste nur eine sehr geringe Menge schwefelsaures Natron auf. In einer unten geschlossenen Glasröhre geglüht, wurde der grüne Ultramarin während des Glühens gelb, beim Erkalten deutlich *grünlich-blau* — das Blau vorwaltend —; es scheint demnach, dass man durch richtig geleitete Hitze aus dem hellgrünen Ultramarin einen blaugrünen, ja selbst blauen hervorbringen kann. Der blaue Ultramarin, eben so behandelt, erlitt keine sichtbare Veränderung, nur bei sehr starker und anhaltender Hitze wurde die Farbe schmuzig, zuletzt bei beiden Sorten weiss. Ganz ähnlich verhielten sich beide Sorten beim Glühen in einem Strome trocknen Wasserstoffgases. — Mit Salzsäure behandelt, verloren beide Sorten unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ihre Farbe, unter Ausscheidung von gelatinöser Kieselerde, welche aber noch ebenfalls durch die Säure ausgeschiedenen Schwefel enthielt, ein Umstand, der für die Zusammensetzung der Ultramarine von Wichtigkeit ist. Der Gehalt an freiem Schwefel bei der ausgeschiedenen Kieselerde gab sich durch folgende Erscheinungen kund.

Die getrocknete Kieselerde, im Platintiegel geglüht, veranlasste, dass die inneren Wandungen des Tiegels schwarz anliefen, wobei bisweilen ein sehr deutlich bläuliches Flämmchen von brennendem Schwefel wahrgenommen wurde. Beim stärkern Erhitzen verlor sich die schwarze Farbe der Wandungen der Tiegel völlig.

Ein anderer Theil der Kieselerde, welcher vorher völlig ausgesüsst worden war, wurde mit Aetzkalilauge gekocht; in der von der Kieselerde getrennten Flüssigkeit gab essigsaure Bleioxydlösung einen schwarzen Niederschlag.

Ein anderer Theil der ausgeschiedenen Kieselerde, mit Königswasser gekocht und filtrirt, gab mit Chlorbaryumlösung einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Diese Reactionen beweisen das Vorhandensein von freiem Schwefel in der ausgeschiedenen Kieselerde. — Es entweicht daher nicht nur Schwefel als Schwefelwasserstoffgas bei der Behandlung mit Salzsäure, es scheidet sich hierbei auch noch ein anderer Antheil Schwefel als freier aus, woraus sogleich für die in Rede stehenden Ultramarine als sicheres Resultat sich herausstellt, dass in ihnen einfache und auch höhere Schwefelungsstufen vorhanden sein müssen, welche bekanntlich bei

Digitized by Google

Behandlung mit Säuren in Schwefelwasserstoffgas und sich ausscheidenden freien Schwefel zerlegt werden.

Hiernach musste auch auf dieses Verhalten bei der quantitativen Analyse ganz besonders Rücksicht genommen werden, denn wäre der Schwefelgehalt bei den untersuchten Ultramarinsorten nur aus dem bei der Behandlung derselben mit Salzsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgase bestimmt worden, so wäre er, wie sogleich klar ist, viel zu gering gefunden worden. Es wurde daher zur quantitativen Bestimmung des Schwefels folgender Weg eingeschlagen:

1 Gr. blauer sowohl wie grüner Ultramarin wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Diese Operation wurde in einem Digerirkolben vorgenommen, welcher mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes verschlossen war; durch die eine Durchbohrung ging ein Stangentrichter, um mittelst desselben die Säure in getheilten Portionen eintragen zu können; durch die andere eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre, welche in eine Auflösung von Kupferchlorid und ein anderes Mal in eine Lösung von essigsaurem Blei mündete. — Bei der Oxydation wurde aller Schwefel oxydirt und es ging kein Schwefel als Schwefelwasserstoffgas über. Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum aus dem blauen Ultramarin 0,391 Gr., aus dem grünen 0,352 Gr. schwefelsaurer Baryt erhalten. Allein da beide Ultramarinsorten auch noch schon gebildete Schwefelsäure enthielten, wurde deren Menge aus einer gleichen Menge beider Ultramarine dadurch bestimmt, dass sie mit Salzsäure behandelt wurden; die aus der salzsauren Lösung durch Chlorbaryum gefällte schwefelsaure Baryterde betrug beim blauen Ultramarin 0,100 Gr. = 0,034 Schwefelsäure, beim grünen 0,013 Gr. = 0,004 Schwefelsäure. Wird nun die Menge des aus der salzsauren Lösung gefällten schwefelsauren Baryts von der durch Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure erhaltenen totalen Menge abgezogen, so muss natürlich diejenige Menge schwefelsaurer Baryt erhalten werden, welche aus derjenigen Menge Schwefelsäure entstanden war, die durch Oxydation des Schwefels mittelst rauchender Salpetersäure sich gebildet hatte. — Diese betrug demnach beim blauen Ultramarin 0,391 Gr. — 0,100 Gr. = 0,291 Gr., beim grünen Ultramarin 0,352 Gr. — 0,013 Gr. = 0,339 Gr.

Hieraus wurde der ganze Schwefel, welcher im blauen

Digitized by Google

Ultramarin vorhanden war, zu 0,040 Gr. gefunden und im grünen zu 0,046 Gr.

Ausserdem wurde auch noch diejenige Menge Schwefel bestimmt, welche sich als Schwefelwasserstoffgas bei Behandlung der genannten Ultramarinsorten mit Salzsäure entwickelte; das Gas wurde in eine Auflösung von essigsaurem Blei geleitet. Der aus dem erhaltenen Schwefelblei berechnete Schwefelgehalt betrug beim blauen Ultramarin 0,005 Gr., bei dem grünen 0,036 Gr.

Da nun die totale Menge Schwefel bei dem blauen Ultramarin, wie oben gezeigt worden, 0,040 Gr. und bei dem grünen 0,046 Gr. betrug, so ist es nur nöthig, von diesen Zahlen den Antheil von Schwefel, der sich als Schwefelwasserstoffgas entwickelt hatte, abzuziehen, um auf diese Weise diejenige Menge von Schwefel zu erhalten, welche bei der Behandlung der Ultramarine mit Salzsäure als freier Schwefel sich ausgeschieden hatte. Diese betrug daher beim blauen Ultramarin $0{,}040 - 0{,}005 = 0{,}035$ Gr. und bei dem grünen $0{,}046 - 0{,}036 = 0{,}010$ Gr.; sie war also bei dem blauen Ultramarin weit grösser als bei dem grünen; hieraus folgt auch, dass in dem blauen Ultramarin eine grössere Menge einer höher geschwefelten Natriumverbindung, in dem grünen eine grössere Menge einfach geschwefelten Natriums sich befinden müsse.

Die Kieselerde, der Natrongehalt, die Thonerde und das Eisenoxyd wurden auf die bekannte Weise bestimmt, und die Mittelzahlen mehrerer Analysen ergaben folgendes Resultat:

1 Gr. blauer Ultramarin.			*1 Gr. grüner Ultramarin.*		
Kieselerde	0,400		Kieselerde	0,399	
Thonerde	0,295		Thonerde	0,300	
Natron	0,230		Natron	0,255	
Schwefelsäure	0,034	0,035	Schwefelsäure	0,004	0,010
Schwefel	0,040	0,005	Schwefel	0,046	0,036
Eisenoxyd	0,010		Eisenoxyd	0,009	
	1,009			1,013.	

Der Ueberschuss bei den Analysen rührt offenbar davon her, dass das Eisen nicht als Eisenoxyd, sondern als Schwefeleisen, ein Antheil des Natrons nicht als Natron, sondern als Schwefelnatrium in dem Ultramarin vorhanden ist. — Das Ei-

Digitized by Google

sen, als die einfache Schwefelverbindung berechnet, giebt in beiden Sorten nahe genug 1 p.C. davon. — Die Analyse zeigt aber, dass weit mehr Schwefel vorhanden ist, als zur Bildung von Einfachschwefeleisen erfordert wird; dieser Ueberschuss an Schwefel kann nur an Natrium gebunden sein, und es geht demnach auch aus der Analyse hervor, wie auch die obigen synthetischen Versuche gezeigt haben, dass sowohl Schwefeleisen als auch Schwefelnatrium zur Bildung der Ultramarine nothwendig ist.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate aus beiden Analysen, so ergiebt sich, dass die procentische Zusammensetzung der untersuchten Ultramarine ziemlich dieselbe ist und dass der Unterschied nur darin besteht, dass, wie ich oben schon bemerkte, in dem blauen Ultramarin eine grössere Menge einer höhern Schwefelungsstufe des Natriums vorhanden sei, im grünen dagegen eine grössere Menge einfach geschwefeltes Natrium, indem bei dem erstern fast aller Schwefel bei der Behandlung mit Salzsäure sich ausscheidet und nur ein geringer Antheil als Schwefelwasserstoffgas entweicht, — bei dem zweiten dagegen der meiste Schwefel als Schwefelwasserstoffgas fortgeht und nur ein kleiner Antheil als freier Schwefel sich ausscheidet. Es scheint demnach, als wenn bei der Darstellung des blauen Ultramarins so wie des grünen dieselben Gewichtsverhältnisse von Kieselerde, Thonerde, Natron und Schwefel genommen würden (der Eisengehalt kommt gewiss nur durch die angewandten Materialien hinein, ist demnach, wie schon bemerkt, zugleich zufällig und wesentlich). Zuerst bildet sich immer eine grün oder blaugrün gefärbte Verbindung; in ihr ist dem Obigen zufolge eine grössere Gewichtsmenge Einfachschwefelnatrium vorhanden; bei fortgesetztem Erhitzen geht nach und nach die grüne Farbe in eine blaue über, und ich halte mich für überzeugt, dass nur in einem richtig geleiteten Erhitzungsverfahren das Mittel gegeben ist, die verschiedenen Nüancen der Ultramarinsorten hervorzubringen. Vielleicht entsteht bei stärkerer und anhaltender Erhitzung dadurch ein höher geschwefeltes Natrium, indem ein Antheil Natrium, durch den Sauerstoffgehalt der Luft (denn die Erhitzung muss in offenen Gefässen vorgenommen werden) oxydirt, sich mit Kieselerde verbindet, wodurch der relative Schwefelgehalt, der noch mit

Digitized by Google

Natrium verbunden bleibt, grösser wird und dadurch ein höher geschwefeltes Natrium erzeugt. Glüht man Einfachschwefelnatrium mit Kieselerde und behandelt hierauf die geglühte Masse mit Salzsäure, so scheidet sich gelatinöse Kieselerde aus, Schwefelwasserstoffgas entweicht und freier Schwefel scheidet sich aus. Dieser Versuch scheint für die aufgestellte Hypothese zu sprechen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass bei diesen Untersuchungen zwei Zöglinge des königl. Gewerbeinstituts, Reingenhaus und Wächter, mich freundlich unterstützt haben, denn es gehörte eine Reihe von Versuchen dazu, ehe das so einfache Resultat erhalten wurde, welches ich oben angeführt habe; es ist aber jedem Chemiker bekannt, wie gerade sehr oft diejenigen Versuche, welche man scheinbar ganz nutzlos unternommen hat, in Verbindung mit anderen, die das Resultat schon deutlicher hervortreten lassen, einen nicht geringen Zeitaufwand in Anspruch nehmen. Wollte man alle Versuche anführen, so würde eine solche Arbeit freilich bedeutend an Ausdehnung gewinnen, wodurch aber der wesentliche Theil derselben um nichts weiter gefördert würde; ich habe daher in der so eben mitgetheilten Untersuchung nur die Versuche angeführt, welche mir als diejenigen erschienen, durch deren Bekanntmachung die gewonnenen Resultate deutlicher und klarer hervorgehoben würden.

LIV.

Mineralogische Notizen.

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

I. Bemerkungen über einen Magnetfels an der Bergstrasse.

Auf einem während dieses Herbstes unternommenen Ausfluge von Darmstadt nach der Bergstrasse besuchte ich unter andern den Frankensteiner Magnetfels, auf welchen mich Hr. Geheimeroberbergrath Emmerling zu Darmstadt aufmerksam gemacht hatte.

Diesen interessanten Fels hatte schon früher einmal im Jahre 1808 Hr. Bergsecretair Dr. Zimmermann zu Claus-

Digitized by Google

thal beschrieben *). „Aus der Nähe von Darmstadt", schrieb damals Zimmermann, „erhielt ich vom Frankensteiner Schlosse vor einiger Zeit ein Fossil, welches dort in mächtigen Felsen zu Tage steht. Auf den ersten Anblick hält man diese Gebirgsart für ein Trappgestein, bei genauerer Ansicht findet sich aber, dass die Hauptmasse aus einem olivengrünen Serpentin besteht, der indessen sehr viel Hornblende und ein schillerndes Fossil enthält, welches wohl Schillerspath sein mag. Diese Gemengtheile unterscheiden sich jedoch erst nach dem Befeuchten deutlich von einander. Sehr auffallend sind aber die magnetischen Eigenschaften dieses Fossils. Stücke von ¼ Cb. Zoll Inhalt werden stark von einem magnetischen Hufeisen angezogen, und grössere Stücke, so wie die kleinsten Splitter, zeigen deutliche Polarität. Ich besitze ein Stück, welches schon in der Entfernung von 6 Fuss die Nadel bestimmt anzieht und abstösst, ob es gleich nur ¾ Pfd. schwer ist. Den ganzen Fels habe ich gleichfalls beobachtet und seine Wirkung sehr auffallend gefunden. Die Lage seiner Pole und die eigentliche Intensität seiner magnetischen Kraft vermag ich indessen noch nicht anzugeben. An einem Stücke, welches ich eine Zeit lang im Freien der Wirkung der Atmosphäre ausgesetzt hatte, glaube ich eine Verwechselung der Pole wahrgenommen zu haben. Ich legte nämlich dieses Stück, welches die deutlichste Polarität zeigte und etwa 5 Zoll lang und 2—3 Zoll breit und dick war, in der Richtung auf mein äusseres Fenstergesims, dass die Seite desselben, welche den Südpol der Nadel anzog, nach Norden gekehrt wurde, und nach einiger Zeit zeigte sich mir, dass dieses Ende nur den Nordpol anzog und das andere Ende den Südpol."

Ich erlaube mir jetzt, jenen Beobachtungen noch einige Resultate aus meinen eigenen Untersuchungen beizufügen, welche, mit ihnen vereint, zur genauern Bezeichnung der Eigenschaften dieses interessanten Felsen beitragen dürften.

Dieser Magnetfels bildet eine aus dem ihn umgebenden, nahe an 1200 Fuss über der Meeresfläche und beinahe 800 Fuss über dem Rhein erhabenen Frankensteiner Syenitgebirge em-

*) S. Gilbert's Ann. der Physik. Bd. XXVIII. S. 483 u. 484.

porgetriebene, in mehrere einander parallele, dicktafelartige Schichten zerklüftete, von chromhaltigem Magneteisenstein *) innigst durchwebte, isolirt stehende *Dioritmasse*, in welcher ausserdem der Schillerspath so wie der Serpentin sehr überhand nehmende accessorische Begleiter sind. Die Höhe dieses Dioritfelsen beläuft sich im Durchschnitte auf 8 Fuss, während die Breite nicht 6 Fuss übersteigt und der Masseninhalt wohl 30 Cb. Fuss beträgt. Die vier einzelnen, knapp an einander liegenden Schichten haben einen im Ganzen wenig vom senkrechten abweichenden Stand und streichen in einer zwischen dem magnetischen und geographischen Meridian liegenden Richtung **).

Die zerklüfteten Schichten zeigen in der Richtung ihres Streichens einen polaren Magnetismus, und zwar äussert sich diese Reaction in der Weise, dass der nach Norden gerichtete Theil jeder einzelnen Schicht auf den Nordpol der Magnetnadel abstossend, hingegen der nach Süden gerichtete Theil der Schichten auf denselben anziehend wirkt. Eben so ist das Verhalten dieses Felsen in seinen Fragmenten einem Eisenstabe auch in sofern analog, als jedes Stück dieses Felsen 2 ungleichnamige Pole trägt; ja sogar an den Splittern gröblichen Pulvers lässt sich noch polarer Magnetismus beobachten, und Stücke von 7—9 Loth schwer werden von einem mässig starken armirten Magneten mit grosser Energie angezogen.

---

*) Vom Vorhandensein dieser Oxyde überzeugte mich das Verhalten einer kleinen Probe vor dem Löthrohre im Conflicte mit Borax, indem die Probe bei Einwirkung des Oxydations- und Reductionsfeuers die bekannten Reactionen auf Eisenoxydoxydul gab, während sich der Chromgehalt gegen Phosphorsalz im Reductionsfeuer durch eine constante grüne Färbung des Glases indicirte, welche durch Zusatz von Zinn wesentlich intensiver wurde.

**) Zur Ausmittelung dieses und des polarmagnetischen Verhältnisses hatte ich Gelegenheit, mich einer schmalkaldischen Boussole zu bedienen, welche dem Beobachter bekanntlich den Vortheil gewährt, nicht allein selbst bei Windstössen ungestört beobachten, sondern auch die Theilung des Kreises zugleich mit dem Gegenstande (hier nämlich mit den parallelen Schichten des Magnetfelsen), nach welchem man durch angebrachte Dioptern visirt, übersehen zu können. Dabei will ich bemerken, dass die westliche Abweichung in Darmstadt nach den mir daselbst zugekommenen Nachrichten 16¼° beträgt.

Digitized by Google

Nähert man die Magnetnadel allmählig den freundschaftlichen Polen des Felsen, so lässt sich schon in einer Entfernung von 8 rheinländ. Fussen eine Drehung der Nadel um 28° bemerken. Dagegen werden selbst von den grösseren, fast 3 Pfd. schweren Probestücken dieses magnetischen Gesteines feine Eisenfeilspäne auch nicht im Mindesten angezogen.

II. Beschreibung anomal gebildeter Schwefelkieskrystalle *).

Köhler, G. Rose, so wie auch ich haben schon früher einmal in *Poggend. Annal.* auf Deformitäten des gleichaxigen Schwefelkieses aufmerksam gemacht **), welche theils unterbrochene Raumerfüllungen, theils eine Unvollzähligkeit untergeordneter Gestalten, theils endlich auch ungleiche Ausdehnungen ursprünglich gleichwerthiger Flächen betrafen. Dass aber ausser den daselbst erwähnten Unvollkommenheiten auch noch andere dergleichen Verhältnisse am Schwefelkiese realisirt sind, davon überzeugten mich mehrere auf Lobensteiner Spatheisensteindrusen aufgewachsene Individuen, deren nähere Bestimmung und bildliche Darstellung zur Vermeidung mancher Fehlschlüsse nicht überflüssig sein dürfte. Folgende Abnormitäten sind es, welche ich beobachtete:

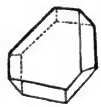
1) Verzerrungen des Octaëders (= O) in der Weise, welche so häufig auch am Bleiglanze, Rothkupfererze und Alaun vorkommt, dass nämlich in der Richtung einer trigonalen Zwischenaxe eine starke Verkürzung stattfindet, und dadurch die Flächen sich in zwei scheinbar verschiedene Inbegriffe absondern, von denen der eine ein Rhomboëder, der andere die zugehörige basische Fläche darstellt. Das Octaëder erscheint nämlich wie ein tafelartiges Segment und zwar als sechsseitige

*) Dieser Aufsatz erschien schon, wiewohl in einer durch viele Druckfehler entstellten Form in Poggend. Annalen, 1840. Bd. LI. S. 284—286, weshalb ich ihn hier in seiner theils ursprünglichen, theils durch Berichtigungen verbesserten Gestalt nochmals mittheile.

**) Nämlich Köhler in der Abhandlung *über den Strahlkies von Grossalmerode in Hessen*, Bd. XIV. S. 91; G. Rose in dem Aufsatze *über eine ungewöhnliche Form des Schwefelkieses*, ebend. S. 97; und ich in der *Beschreibung anomaler Bildungen des Schwefelkieses*, Bd. XXIX. S. 502.

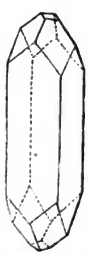
Digitized by Google

Tafel mit abwechselnd schief angesetzten Randflächen, überhaupt wie nachstehende Fig.



Die ausserdem auf diesen Spatheisensteinen vorkommenden interessanten octaëdrischen Combinationen des Schwefelkieses mi den achtflächigen Zuspitzungen der Ecken ($= O.30^3/_2$) sind zwar auch und zwar in sofern verzerrt, als sie nach einer ihrer rhombischen Zwischenaxen verlängert erscheinen, doch ist diese Verzerrung nicht so monströs als die vorige.

2) Verzerrung der hexaëdrischen Combination mit dem Octaëder ($= \infty O \infty . O$). Das Hexaëder ist nämlich in der Richtung einer Hauptaxe dergestalt verlängert, dass seine Flächen ebenfalls zwei scheinbar verschiedene Flächeninbegriffe darstellen, welche den 2- und 1axigen Combinationen $\infty P . oP$ entsprechen, und die octaëdrischen Flächen den Krystallen das Ansehen der Combination $\infty P \infty . P . oP$ ertheilen, wie nachstehende Fig. zeigt *).

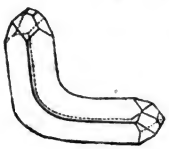


Mitunter sind mehrere auf diese Weise verzerrte Individuen dieser Combination in der Richtung der scheinbaren 2- und 1axigen Hauptdimension mit einander verwachsen, so dass die in diesem Falle untergeordnete Endfläche oP verschwindet und der Gedanke an eine Verzerrung des Rhombendodekaëders in

*) Dergleichen Individuen sind oft halbzöllig; in der ausgezeichnet schönen Sammlung käuflicher Exemplare des Fräuleins A. Klein zu Lobenstein sah ich sogar Krystalle von der Länge eines Zolles und der Breite einer halben Linie.

Digitized by Google

der Richtung einer Hauptaxe aufkommen kann, wogegen indessen der Umstand spricht, dass die Rhombenflächen weit ebener und glänzender sind als die Flächen, welche 2- und 1axige Prismen von diagonaler Flächenstellung darstellen und ziemlich rauh, in einigen Fällen wohl auch matt sind. Zu diesem Grunde der Unvollkommenheit in der Ausbildung der Combination gesellt sich noch ein anderer, in der Krümmung der ganzen prismatisch verzerrten Gestalt gegebener. Diese Prismen erscheinen nämlich, wenn sie einzeln aufgewachsen sind, entweder einfach gebogen oder knieförmig, und zwar in sehr bizarrer Weise gekrümmt, wie folgende Fig. angiebt *).



LV.

Ueber Entstehung und Umwandlung der Zeolithe.

Von

Dr. GUSTAV LEONHARD.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dessen Inaugural-Dissertation über einige pseudomorphosirte zeolithische Substanzen aus Rheinbaiern etc. Stuttgart 1841.)

Wir haben gesehen, wie Zeolithe in der Natur vorkommen; aber noch wäre die Frage zu beantworten: wie entstanden dieselben, besonders: wie wurde ihre Bildung in den Blasenräumen vulcanischer Gebilde bedingt?

Zwei Theorien sind es hauptsächlich, welche die Entstehung der Zeolithe zu erklären versuchen: die *Infiltrations-* und *Ausscheidungstheorie.* Ohne einer oder der andern zu nahe zu treten, möchte es vielleicht am wahr-

*) Also ganz und gar so wie manche Quarzkrystalle aus Graubündten.

Digitized by Google

scheinlichsten sein, dass die Natur sich beider Mittel bediente, jene Substanzen entstehen zu lassen. Nach der Infiltrationstheorie sind die Zeolithe Producte einer Einseihung in die blasigen Räume vulcanischer Gebilde. Aber welchen Weg nahm die Flüssigkeit, um die Stoffe, die sie enthielt, an Ort und Stelle gelangen zu lassen? Waren im Innern der Gesteine Rinnen und Canäle, vermittelst welcher dieselbe in die Blasenräume dringen konnte? Allerdings sind an dem obern, gegen den Tag zugekehrten Theil mancher Mandeln Spuren einer ehemaligen Oeffnung wahrzunehmen; auch Merkmale, dass kleine Spalten im Innern der Felsarten existirten, sind hin und wieder zu erkennen; oder die Flüssigkeit wurde auf solchen Spalten, welche Blasenräume mit einander verbanden, in diese geführt, und so entstanden auf Spalten und in Blasenräumen dieselben Mineralien. Aber die Spuren solcher vorhanden gewesenen Oeffnungen sind nur selten. Und wie sollten sich die eingeseihten Substanzen so regelmässig, concentrisch in den Blasenräumen angesetzt haben, wenn auch nur eine kleine Oeffnung vorhanden war? Blieb dieselbe so lange offen, bis der Raum erfüllt war? Und wo kamen die Röhren und Canäle hin, welche die Flüssigkeit den Blasenräumen zuführte? Die Ausscheidungstheorie bedarf dieser Canäle nicht, sie nimmt das Material, dessen sie sich bedient (mit Ausnahme des Wassers) an dem Orte, wo sie jene Substanzen erzeugt, ohne sie erst durch Canäle dahin zu führen. Ein innerlicher Bildungsprocess ist es daher in vielen Fällen, dem Zeolithe ihre Bildung verdanken. Aber welche Kräfte wirkten bei diesem Process? War die Felsart, in welcher derselbe vor sich ging, schon erkaltet, oder befand sich dieselbe noch im feurig-flüssigen Zustande? Das Zusammentreten, die chemische Verbindung einzelner Stoffe, welche während dem allmähligen Erkalten des Gesteines stattfanden, mit Wasser, theils atmosphärischem, von aussen herbeigeführtem, theils gasförmigem, bei chemischen Processen frei gewordenem, führte die überschüssigen und entzogenen Stoffe in die Blasenräume, wo sich dieselben, je nachdem die Felsart mehr oder weniger abgekühlt war, bald in concentrischen Lagen, bald in Krystallen absetzten. Dass hierbei die geringere oder grössere Löslichkeit der Substanzen in Wasser in Betracht kommt, möchte wohl kaum zu bezweifeln sein. Denn sehr häufig nehmen wir

Digitized by Google

eine gewisse Ordnung wahr, in welcher sich Zeolithe und andere Mineralkörper in Blasenräumen abgelagert haben; es erzeugten sich gleichsam, wie bei der Entstehung neptunischer Gebilde, verschiedene Schichten über einander. Meist sind es gewisse Quarzgattungen und einige der Zeolithe, welche die unterste Lage ausmachen, während die krystallisirten Zeolithe und der Kalkspath sich in den obersten Lagen finden. Reuss *) führt mehrere Beispiele an über die auffallende Ordnung, in welcher sich verschiedene Mineralkörper, besonders Zeolithe, in Blasenräumen abgesetzt haben. Natrolith, Mesotyp und Analzim bilden gewöhnlich die untersten unmittelbaren Lagen auf den Wänden der Felsart; Kalkspath und Apophyllit werden nur in den obersten Lagen getroffen (diese Ordnung stimmt auch mit dem Wassergehalt der verschiedenen Substanzen überein). Nur selten sitzen die krystallisirten Körper auf der Felsart selbst; auch der Teig des Gesteines, welches die Blasenräume umschliesst, lässt in unmittelbarer Nähe derselben oft manche Aenderungen wahrnehmen. Häufig macht eine Lage von Grünerde die Grenze zwischen den den Blasenraum erfüllenden Substanzen und der Felsart aus. Ist diese Grünerde — wenigstens in manchen Fällen — ein zersetzter umgewandelter Augit, und wurde derselbe zu Grünerde bei dem nämlichen Processe, welcher die Bildung der Zeolithe herbeiführte?

Mannigfache Beispiele liefern den Beweis, dass die Ausscheidungstheorie in vieler Hinsicht der Infiltrationstheorie vorzuziehen sei. Betrachten wir nur die Fälle, wo Zeolithe in solcher Menge in vulcanischen Gebilden auftreten, dass sie entweder einen wesentlichen Gemengtheil, oder doch einen grossen Theil derselben ausmachen. Ersteres gilt von den Phonolithen der *Rhön*, des *Högau* und *Böhmens*, wo Mesotyp, mit Feldspath vereint, die Masse des Phonoliths zusammensetzt; das zweite ist bei dem Dolerit der *Cyklopen*-Inseln wahrzunehmen, wo Analzim, bei einem Dolerit auf *Island*, wo Chabasie, und auf *Sky*, wo gleichfalls Chabasie in solcher Menge in der Felsart auftreten, dass mindestens der vierte oder fünfte Theil aus diesen Substanzen besteht.

---

*) Reuss, die Umgegend von Teplitz und Berlin etc. 1840. S. 172.

Digitized by Google

Auch dass Zeolithe sich bildeten, als die Gesteine, in welchen wir sie finden, noch im Entstehen waren, sich noch in einem feurig-flüssigen Zustande befanden, wird durch manche Fälle erwiesen. In einem Mandelstein aus *Nova Scotia* *) sitzen rothe Chabasiekrystalle, die unverkennbar Spuren einer Schmelzung tragen, auf Reibungsflächen jenes Gesteines; ja ein Theil der Chabasiemasse zeigt auch deutliche Reibungsflächen. Ein grosser Theil der Chabasiekrystalle scheint durch irgend eine Kraft zusammengepresst und in eine glatte gefurchte Masse verwandelt worden zu sein; die Reibungsflächen der Chabasie befinden sich in paralleler Lage mit jener des Mandelsteines. So erwähnt auch Forchhammer **) in den Doleriten der *Faröer* Chabasiekrystalle mit geschmolzenen Kanten.

Was die Bildungsweise zeolithischer Substanzen auf Erzgängen betrifft, so möchte wohl noch mancher Zweifel walten. Sind die Zeolithe später entstanden als jene Erze, mit welchen sie auf Gängen vorkommen, oder wurden sie zugleich mit diesen gebildet? Wohl beide Fälle mögen stattgefunden haben; so z. B. letzterer auf dem *Harz* zu *Andreasberg*. Hier schliessen auf den im Thonschiefer aufsetzenden Erzgängen Apophyllit, Harmotom, Stilbit, Analzim und Mesotyp kleine Bruchstücke des Gebirggesteines ein, sie überrinden gleichsam einzelne Brokken des Thonschiefers; auch sind Harmotom und Apophyllit an einigen Stellen mit einem Anflug von Realgar bedeckt — ein Beweis, dass die Zeolithe nicht die letzten Körper waren, welche entstanden, sondern dass noch gewisse Kräfte von unten herauf thätig waren. Eine ähnliche gleichzeitige Bildung mag wohl bei den Zeolithen auf einigen Magneteisenlagern (oder Gängen) im Norden *Europa's* stattgefunden haben.

Zeolithen scheint, gleich dem Kalksinter, eine noch fortdauernde Bildung verliehen zu sein. Forchhammer hat bekanntlich auf den *Faröern* die Entdeckung gemacht, dass vermittelst der Einwirkung atmosphärischer Wasser auf den Dolerit zeolithische Substanzen entstehen. „In Schluchten," sagt

*) Nach in der Sammlung meines Vaters befindlichen Exemplaren.

**) Forchhammer, Geognosie der *Faröer*, in Karsten's Archiv für Mineralogie, II. S. 205.

Digitized by Google

Forchhammer *), „bilden sich noch hin und wieder Conglomerate, wo Zeolith die Rolle des Kalksinters spielt; Quellen setzen einen ähnlichen Sinter ab, und wenn im Sommer die kleinen Bäche austrocknen, ist ihr ganzes Bette weiss. Ja, ich habe in tiefen Höhlen, wo bei niedriger Temperatur und grosser Feuchtigkeit der Luft fast keine Verdampfung stattfindet, halb gallertartige, halb krystallinische Massen gefunden, welche die fortdauernde Bildung von Zeolithkrystallen ausser Zweifel setzen."

Noch eine andere Eigenschaft, nicht minder wichtig und interessant wie jene fortdauernder Bildung, ist einigen Zeolithen verliehen: die des *Pseudomorphismus*. Zu Niederkirchen unfern Wolfstein in Rheinbaiern kommen auf den Kluftflächen eines zum Theil in Verwitterung begriffenen Diorits mehrere zeolithische Substanzen vor.

Analzim findet sich in Trapezoëdern, meist von Erbsengrösse; die Farbe desselben ist ein unreines Weiss, die Krystalle sind rauh, undurchsichtig und sitzen auf krystallinischen und kugelförmigen Partien von *Prehnit*. Andere Krystalle des Analzim, in der Form des Trapezoëders, haben eine hellgrüne Farbe, zeigen sich durchscheinend und glänzend; mit einem Worte, es sind Krystalle, welche die Form des Analzims besitzen, aber Farbe, Glanz und andere Eigenschaften des Prehnits haben.

Diese Erscheinung, dass Analzim mit Beibehaltung seiner Form zu Prehnit umgewandelt worden, ist keineswegs eine neue Thatsache. Hauy erwähnte bereits vor 40 Jahren **), bei Gelegenheit als er vom Vorkommen des Prehnits im ehemaligen Herzogthum Zweibrücken redet, denselben Fall, nach Handstücken, welche ihm von Faujas de Saint-Fond zugekommen waren und deren genaue Fundstätte er, wie es scheint, nicht kannte. Es mussten jedoch die Exemplare, welche dem berühmten Krystallographen vorlagen, nicht ausgezeichnet genug gewesen sein, dass er ein bestimmtes Urtheil fällen konnte, denn er sagt davon an einem andern Orte: *une substance, dont les*

---

*) A. a. O. S. 197.

**) *Ann. du Mus. d'hist. nat. I. p. 194 ss.*

Digitized by Google

globules sont terminés par des facettes, qui pouvoient faire soupçonner une tendance vers la figure du solide à 24 trapézoïdes, que présente l'analcime. Mais comme ces facettes n'affectoient aucune disposition symétrique, qu'elles n'étoient pas exactement planes, et qu'elles pouvoient provenir d'une sorte de depression, qu'auroient subie les globules, en s'appliquant les uns contre les autres, j'avois placé la substance, dont il s'agit, dans l'appendice particulier qui renferme les minéraux, dont la nature n'est pas encore assez connue, pour permettre de les classer dans la méthode" *).

Ein anderes ähnliches Phänomen beschreibt Haidinger **) nach Exemplaren, in den Sammlungen der Herren Allan und Thomson befindlich. Er redet von Krystallen aus der Gegend von Dumbarton, welche ganz die Form des Analzim besitzen, aber aus einem Aggregate von Prehnitkrystallen bestehen.

Was nun die Analzimkrystalle von Niederkirchen betrifft, so zeigen sie häufig die verschiedensten Stufen der Umwandlung; oft ist die Mitte einzelner Krystalle noch rein weiss, während die äussere Hälfte mit einer gelblichen oder grünlichen Rinde umgeben erscheint. Die Flächen des Trapezoëders sind, die Umwandlung zu Prehnit mag mehr oder weniger weit vorgeschritten sein, immer deutlich wahrzunehmen; nur sind bei den mehr umgewandelten Krystallen die Kanten etwas abgerundeter.

Eine von Hauy vorgenommene Bestimmung des spec. Gew. jener von ihm erwähnten Substanz ***) ergab = 2,8992, welches dem Eigengewicht des Prehnits (= 2,925) so ziemlich nahe kommt. Die von Haidinger bestimmte Eigenschwere des zu Prehnit umgewandelten Analzims von Dumbarton ist = 2,885; die weniger umgewandelten Theile von weisser Farbe betragen nach dem zuletzt genannten Naturforscher = 2,842. Beide kommen daher dem spec. Gewicht des Prehnits so ziemlich nahe.

---

*) *Traité de minéral. 1. édit. T. IV. p. 413 ss.*

**) Ueber die Veränderungen, welche gewisse Mineralien mit Beibehaltung ihrer äussern Form erleiden, von W. Haidinger, in Poggend. Ann. XI. S. 380 ff.

***) *Ann. du Mus. d'hist. nat.* a. a. O.

Digitized by Google

Eine von mir vorgenommene Wägung des noch nicht vollkommen zu Prehnit umgewandelten Analzims von Niederkirchen ergab = 2,675 und = 2,788.

Das spec. Gewicht aller dieser pseudomorphosirten Analzime weicht von dem des eigentlichen Analzim (= 2,0 — 2,2) bedeutend ab; mit der zunehmenden Umwandlung musste auch die spec. Schwere steigen.

Mit diesem *Analzim* und *Prehnit* kommt zu Niederkirchen noch eine andere zeolithische Substanz vor. Es sind gelblichweisse Krystalle von mattem erdigem Ansehen; die Form ist eine schiefe rhombische Säule, welche häufig zu Zwillingskrystallen verbunden erscheint. Eine von mir vorgenommene Messung eines Krystalles von besonderer Grösse und Deutlichkeit zeigte: M ‖ M 93° 45′ und 86° 15′; P ‖ M 113° 30′ und 66° 30′, welches die Winkelverhältnisse des *Laumontit* sind. Die Krystalle sind meist auf Prehnit aufgewachsen, welcher unmittelbar auf der Felsart sitzt; im Innern zeigen die meisten dieser Krystalle eine noch reine weisse Farbe. Andere dieser Krystalle sind durchscheinend, von hellgrüner Farbe, gerade wie die zu Prehnit umgewandelten Analzime. Steininger erwähnt *) bei dem Vorkommen des Prehnits Stilbitkrystalle, welche sich mit dem Prehnit zu Niederkirchen finden und welche nicht für Laumontit zu halten seien, da sie, der Luft ausgesetzt, nicht verwitterten. Am wahrscheinlichsten ist wohl, dass man es mit *zu Prehnit umgewandelten Laumontitkrystallen* zu thun hat. Eine Wägung ergab für das spec. Gewicht derselben = 2,923 und = 2,642. Es stehen demnach auch diese Krystalle auf verschiedenen Stufen der Umwandlung. Die Härte des zu Prehnit umgewandelten Laumontits und Analzims ist = 6, d. h. beide ritzen Feldspath und kommen daher auch darin dem Prehnit ganz nahe.

Was endlich die chemische Beschaffenheit beider Substanzen anlangt, so bestätigte eine von mir vorgenommene Analyse **) vollkommen die Vermuthung, dass beide Substanzen, Analzim und Laumontit, eine Umwandlung zu Prehnit erlitten.

---

*) Geognostische Beschreibung des Landes zwischen der untern Saar und dem Rhein S. 115.

**) Ueber den Gang dieser Analysen s. weiter unten.

Digitized by Google

Eine Analyse der weisslichen, scheinbar weniger zu Prehnit umgewandelten Analzimkrystalle lieferte:

das erste Mal:

Kieselerde	45,50
Thonerde u. Eisenoxyd	30,00
Kalkerde	19,48
Wasser	5,00
	99,98,

das zweite Mal:

Kieselerde	42,500
Thonerde	30,500
Kalkerde	22,574
Kali	0,024
Eisenoxyd	0,040
Wasser	5,000
	100,638.

Schon der Mangel an Natron und die grosse Menge Kalkerde beweisen, dass wir es hier nicht mit Analzim zu thun haben. Alle Bestandtheile, Kieselerde, Thonerde und Kalkerde stimmen ganz genau mit denen des Prehnits überein, nur der Wassergehalt weicht von jenem des Prehnits ab. Hat der Analzim bei der Umwandlung, welche er erlitten, nur einen Theil seines Wassers verloren? Uebrigens mag wohl der Wassergehalt dieser mehr oder weniger zu Prehnit umgewandelten Analzimkrystalle ein sehr schwankender sein, da, wie schon bemerkt, fast ein jeder Krystall auf einer verschiedenen Stufe der Umwandlung steht und es wahrscheinlich ist, dass mit zunehmender Umwandlung die Wassermenge abnahm; auch waren die der Analyse unterworfenen Analzimkrystalle von besonderer Reinheit und weisslicher Farbe.

Ganz dasselbe gilt von den Laumontitkrystallen; auch mit den reinsten und weissesten wurde eine wiederholte Analyse vorgenommen; sie ergab das erste Mal:

Kieselerde	44,000
Thonerde u. Eisenoxyd	30,500
Kalkerde	19,188
Wasser	6,000
	99,688,

und das zweite Mal:

Digitized by Google

Kieselerde	44,000
Thonerde	28,500
Kalkerde	22,290
Kali	0,008
Eisenoxyd	0,040
Wasser	6,000
	100,838.

Beide Substanzen, Analzim und Laumontit, kommen in ihren chemischen Verhältnissen mit denen des Prehnit überein, nur dass beide einen grössern Wassergehalt besitzen.

Gang der Analysen des Laumontit, Analzim und Stilbit.

Die Analysen wurden unter Leitung des Hrn. Geh. Hofrath Gmelin in dessen Laboratorium vorgenommen.

Erste Analyse.

2 Gr. der fein gepulverten Substanzen wurden in eine Abdampfschale gebracht, mit Salzsäure und Wasser übergossen, zur Trockne abgedampft, wieder mit Salzsäure und Wasser übergossen, bis zum Kochen erhitzt und filtrirt.

Das Filtrat erhielt so lange Zusatz von Ammoniak, bis es alkalisch reagirte und Thonerde nebst Eisenoxyd gefällt war; hierauf wurde filtrirt.

Das Filtrat wurde abgedampft und es wurde kleesaures Ammoniak zugesetzt, wodurch die Kalkerde als kleesaure Kalkerde gefällt wurde; auf's Filter gebracht, durch das Glühen wurde sie zu kohlensaurer Kalkerde und sodann als Kalkerde berechnet.

Das Filtrat der Kalkerde wurde zur Trockne abgedampft; es blieb eine Spur Chlorkalium. Da der Analzim und Laumontit nicht ganz aufgeschlossen waren, wurde der in Salzsäure ungelöst gebliebene Theil (es geschah der Vollständigkeit wegen auch mit dem Stilbit, obwohl er sich gleich im Anfange fast ganz gelöst hatte) mit 8 Gr. kohlensaurem Natron geschmolzen; hierauf wurde genau derselbe Gang wie von Anfang an beobachtet; es ergaben sich ausser der Kieselerde noch etwas Thonerde und Kalkerde.

Digitized by Google

Zweite Analyse.

2 Gr. der fein gepulverten Substanzen wurden mit 8 Gr. salpetersaurem Baryt geschmolzen, aus dem Platintiegel in eine Abdampfschale gebracht, und nach oben erwähnter Art wurde die Kieselerde abgeschieden.

Aus dem Filtrat der Kieselerde wurde die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat der schwefelsauren Baryterde erhielt Zusatz von Ammoniak, wodurch die Thonerde und das Eisenoxyd gefällt wurden. — Das Filtrat wurde abgedampft und kleesaures Ammoniak zugesetzt, wodurch der Kalk gefällt wurde. Das Filtrat der kleesauren Kalkerde wurde abgedampft, geglüht und gewogen; es ergaben sich bei dem Analzim und Laumontit geringe Quantitäten schwefelsauren Kali's, bei dem Stilbit etwas schwefelsaurer Kalk. Erstere wurden zu Kali, letzterer zu Kalk berechnet.

Die auf dem Filter befindliche Thonerde nebst Eisenoxyd wurden in kochender Salzsäure aufgelöst, mit Kali gekocht und der hierdurch entstandene Niederschlag auf's Filter gebracht. Das Filtrat erhielt einen Zusatz von Salzsäure und Ammoniak, wodurch die Alaunerde gefällt wurde. Das auf dem Filter befindliche, durch Kali gefällte Eisenoxyd wurde nochmals in Salzsäure aufgelöst, alsdann Salmiak und Ammoniak hinzugefügt und filtrirt. Das Filtrat wurde abgedampft; es ergab sich noch etwas Kalk, der durch kleesaures Ammoniak gefällt wurde. Das Filtrat hielt keine Bittererde. Das Eisenoxyd wurde nochmals in Salzsäure aufgelöst und mit Kali gekocht; es bildete sich ein rothbrauner Niederschlag, welcher auf das Filter gebracht wurde. In dem Filtrat befand sich noch etwas Alaunerde, welche durch Salzsäure und Ammoniak gefällt wurde.

Der Wassergehalt der drei Substanzen wurde durch heftiges halbstündiges Glühen im Platintiegel bestimmt.

Digitized by Google

LVI.

Ueber das Licht der voltaischen Säule.

(Auszug eines Briefes von Hrn. de la Rive an Dumas.)

(Compt. rend. Mai 1841. p. 910.)

Ich habe neuerlich einige Versuche mit einer starken Grove'schen Säule gemacht, die mir einiges Interesse zu haben scheinen. Erlauben Sie mir, Ihnen von einigen derselben Bericht zu erstatten. Ich versicherte mich zuerst darüber, dass, wenn man in einem ganz verdunkelten Zimmer eine Gipsbüste mit dem Lichte der zwischen die Pole einer Säule gestellten Kohlenspitzen erleuchtet, man ein vollständiges Bild der Büste mit dem Daguerrotyp aufnehmen kann. Das Bild, welches ich erhielt, war nicht sehr kräftig, weil ich den Versuch nicht lange genug hatte dauern lassen und weil das Licht die Büste nicht immer gleich hell beschienen hatte. Der Versuch hatte 10 Minuten gedauert. Das Resultat beweist, dass das fragliche Licht dieselben Eigenschaften hat wie das Sonnenlicht und dass es, wie dieses, diese Eigenschaften noch behält, wenn es reflectirt wird.

Ich habe auf eine entschiedene Weise ausgemacht, dass weder in der Luft noch im luftleeren Raume sich der geringste Lichtstreifen zwischen den Kohlenspitzen zeigt, bevor sie sich berührt haben; aber haben sie sich einmal berührt und hat der durchgehende Strom sie in der Umgebung des Berührungspunctes einmal stark erhitzt, so kann man sie beträchtlich auseinander rücken und doch noch fortwährend zwischen ihnen den glänzenden Lichtstreifen wahrnehmen. Das Auftreten dieses Lichtes ist von einem beträchtlichen Uebergange der Kohlentheilchen von dem + Pol zum — Pol begleitet. Dieser Uebergang ist besonders merklich im Vacuum, weil in der Luft ein grosser Theil der Molecüle beim Uebergange verbrennt. Dieses Phänomen ist mit dem vorigen dergestalt verbunden, dass nach meiner Ansicht die durch den Strom (der im Augenblicke des Contacts sie durchstreichen konnte) einmal erwärmten Kohlenspitzen den Strom befähigen, die Kohlentheilchen leichter vom + Pol nach dem — Pol zu tragen und so zwischen beiden Puncten eine Verbindung wägbaren Stoffes herzustellen, welche den

Digitized by Google

Strom fortleitet. Die Einwirkung des Magnets auf den Lichtstreifen, welche ich mit Sorgfalt studirt habe, liefert einen Beweis zu Gunsten meiner Behauptung. Der Magnet zieht nämlich nach Davy's Entdeckung auf entschiedene Weise den Lichtstreifen an oder stösst ihn ab; aber das, was er anzieht oder abstösst, ist jener Leiter, der durch die von einem zum andern Pole getragene und von dem Strome durchströmte Reihe von Kohlenpartikelchen gebildet wird. Auch bewirkt er das Aufhören des Lichtes und des Stromes, indem er die Theilchen, durch welche der Strom geht, zu sehr von einander entfernt, wenn man ihn nicht sehr nahe an den Lichtstreifen hält.

Das Licht, welches sich in dem Streifen entwickelt, ist in keiner Weise polarisirt, wenigstens konnte ich darin nicht die geringste Spur einer Polarisation wahrnehmen; ich glaube, schon Hr. Arago hat diese Beobachtung gemacht. Dieses negative Resultat scheint mir mit der von mir ausgesprochenen Idee in Einklang zu stehen, dass nämlich der Lichtstreifen nur die Folge des höchsten Glühens der sehr entfernten und von einander unabhängigen Kohlentheilchen ist, welche den unterbrochenen Leiter bilden, der die beiden Pole vereinigt, denn sobald der durch den Strom zum Weissglühen gebrachte Körper ein fester und ununterbrochener Körper ist, wie etwa ein Platindraht, so zeigt er polarisirtes Licht. Ich habe statt der Kohlenspitzen andere Stoffe angewandt, deren Cohäsion schwach genug ist, um, wie bei der Kohle, ein Uebertragen der Partikelchen zu gestatten, z. B. Platinschwamm oder einen in Röhrchen angehäuften, durch Wasserstoff reducirten Kupferstaub u. s. w. Ich habe in diesem Falle regelmässig einen ähnlichen Lichtstreifen wie von den Kohlenspitzen erhalten, auf welchen der Magnet in gleicher Weise wirkte. Aber um diesen Lichtstreifen zu erhalten, musste z. B. der Platinschwamm am positiven Pole sein, während wenig daran lag, ob am negativen Pole Platinschwamm oder gewöhnliches Platin als Drath oder Blech sich befand. War der Platinschwamm am negativen Pole und geschmiedetes Platin am positiven, so gab es keinen Lichtstreifen, ein neuer Beweis, dass in diesem wie in ähnlichen Fällen der Streifen vom Glühen ponderabler Theilchen, die vom positiven zum negativen Pole getragen werden, herrührt. Auch sieht

Digitized by Google

man, dass das Stückchen Platinschwamm am + Pol sich, wie die Kohlenspitze, allmählig aushöhlt.

Diese verschiedenen Versuche, deren Detail man in dem Berichte finden wird, den ich drucken lasse, erinnerten mich an die Priestley'schen Versuche über den elektrischen Funken aus dem Conductor gewöhnlicher Maschinen, deren Resultat gleichfalls zu der Ansicht führte, dass das Licht dieser Funken von metallischen Partikelchen herrühre, die, von den Conductoren losgerissen und von der Hitze glühend gemacht, in der Luft verbrannten. Priestley hat deutlich dieses Losreissen metallischer Theile durch den elektrischen Funken gezeigt. Der Funken, welcher die Entladung positiver Elektricität begleitet, würde mithin nur die Wirkung eines Ueberganges wägbarer Theile sein, welcher vom + Pol zum — Pol stattfindet.

Als ich die Versuche mit Platinschwamm anstellte, von denen ich so eben gesprochen habe, bemerkte ich von Zeit zu Zeit einen Geruch, dem ähnlich, den Hr. Schönbein neulich studirt hat und den er einem besondern Princip glaubte zuschreiben zu müssen, welches er Ozon genannt hat. Ich hatte auch seit langer Zeit diesen Geruch in dem Reagensglase bemerkt, in welchem man den Sauerstoff am + Pol einer zu Wasserzerlegung angewandten Säule sammelt, aber ich dachte vor Hrn. Schönbein's Arbeit nicht daran, die Ursache desselben zu suchen. Ich gestehe, dass ich bis jetzt die Erklärung, die er von dieser Erscheinung giebt, nicht annehmen kann. Ich bin vielmehr geneigt, dieselbe der Wirkung sehr kleiner (so zu sagen atomer) Theile oxydirten Platins zuzuschreiben, welche der Strom frei macht, wenn er aus dem + Pole tritt, sei es in der Luft, sei es in dem zu zersetzenden Wasser. Hrn. Schönbein's Versuche sind für diese Erklärung alle sehr günstig, auch wird sie von verschiedenen anderen Versuchen bestätigt, welche ich selbst angestellt habe. So sieht man z. B. nach einiger Zeit, wenn man Wasser durch eine sehr starke Säule zersetzt hat, einen Niederschlag von schwarzem Platinstaub, der sich im Gefässe absetzt; man bemerkt selbst an dem Sauerstoffe, der sich entwickelt, einen Geruch, der wohl dieser vom Gase fortgerissenen, sehr vertheilten Materie zukommen könnte. Auch erhält man den Geruch nur, so lange der Strom aus dem + Pole in seinem Uebergange gehindert ist, weil er dann, auf viel we-

Digitized by Google

niger Puncte concentrirt, mehr Kraft hat, das Metall mit fortzureissen. Wenn die Säule sehr stark ist, so kann der Platinleiter, der, in die Flüssigkeit tauchend, als positiver Pol dient, breit gehämmert werden, ohne dass der Geruch aufhört, sich zu entwickeln, doch ist er stärker, wenn dieser Leiter nicht zu viel Oberfläche hat.

Ist aber die Säule schwach, so entwickelt derselbe Platindraht, der als positiver Pol diente, keinen Geruch, wird dagegen unter denselben Umständen sogleich einen sehr starken Geruch von sich geben, wenn man ihn in eine Glasröhre steckt, so dass der Strom genöthigt ist, blos durch die äusserste Spitze zu gehen.

Eben so glaube ich, dass man den Geruch, der den elektrischen Funken und den Blitz begleitet, den sehr vertheilten wägbaren Stoffen zuschreiben muss, welche dieselben mit sich reissen. Versuche, welche ich angestellt habe, um diesen Geruch mit verschiedenen Metallen hervorzurufen, schienen mir zu beweisen, dass derselbe mit der Natur jedes angewandten Metalles etwas variirte, wenn gleich er stets von derselben Art war, was nicht zu verwundern ist.

Vielleicht habe ich über das Vorhergehende mich zu sehr verbreitet, aber dieser Gegenstand scheint mir einer wichtigen Frage sehr nahe zu liegen, der Frage über die Stellung der Elektricität zu der wägbaren Materie. Er scheint mir ganz besonderes Licht auf das Problem zu werfen: Giebt es ein direct durch Elektricität ohne Dazwischenkunft wägbarer Materie hervorgebrachtes Licht? — ein Problem, dessen Lösung vielleicht noch zu früh ist, aber negativ ausfallen würde, wenn man sich gegenwärtig entschieden aussprechen müsste.

Ich will Sie nicht mit dem Einzelnen der neuen Versuche ermüden, welche ich anstellte, um die Oxydation von Platin und Gold zu zeigen und so entweder die secundären Ströme, welche diese Metalle hervorrufen, wenn sie als Pole einer Säule zur Zersetzung des Wassers benutzt worden sind, oder das pulverige Aussehen, welches ihre Oberfläche annimmt, wenn sie in das Wasser eine Reihe von momentanen und abwechselnd im entgegengesetzten Sinne geleiteten Strömen übergeführt haben, zu erklären.

Die Einzelheiten finden sich in dem Berichte, den ich

Digitized by Google

schon erwähnt habe. Ich werde mich darauf beschränken, Ihnen blos noch eins der Resultate mitzutheilen, welche ich erhielt, als ich vergleichungsweise die Wirkung einer und derselben Säule von constanter Kraft prüfte, wenn ich sie bald in ihrer gewöhnlichen Gestalt, d. h. mit ununterbrochenem Strome, bald mittelst eines Commutators, dem ich eine rotirende Bewegung gab, in Gestalt eines unterbrochenen oder abwechselnd im entgegengesetzten Sinne geleiteten Stromes anwandte. Ich bemerkte, dass die Wirkung metallischer Scheidewände, die den Weg des Stromes in der zu durchlaufenden Flüssigkeit durchschneiden, eine Wirkung, welche die Stärke des ununterbrochenen Stromes so beträchtlich vermindert, Null oder fast Null wird, wenn der Strom unterbrochen oder abwechselnd im entgegengesetzten Sinne geleitet ist. Dieser Versuch, den ich mit Scheidewänden von verschiedenen Metallen anstellte, bedarf, damit er gelinge, einer Säule von ziemlich starker Spannung. Er beweist, dass die Eigenthümlichkeit solcher Scheidewände, die Stärke des Stromes zu mindern, auf der chemischen Veränderung beruht, welche ihre Oberflächen zeigen; sobald aber der Strom unterbrochen und im entgegengesetzten Sinne geleitet wird, zeigt abwechselnd jede der beiden Oberflächen der Scheidewand zwei entgegengesetzte chemische Aenderungen, die einander aufheben, und dann hindert nichts den Durchgang des Stromes. Je schneller nun diese unterbrochenen und abwechselnd im entgegengesetzten Sinne geleiteten Ströme einander folgen, um so deutlicher wird die negative Einwirkung der Scheidewände.

Wenn man von dieser Art der Ströme Gebrauch macht, so kann man den Verlust an Stärke ganz aufheben, welchen die dynamische Elektricität erleidet, wenn sie von einem festen Leiter in einen flüssigen tritt, und umgekehrt, und man kann sich auf diese Weise überzeugen, dass, ganz gegen die angenommene Meinung, in den meisten Fällen Flüssigkeiten die Elektricität besser leiten als Metalle. — Hier folgt ein Beispiel: Zwei Platinbleche von 4 Quadratzoll Oberfläche steckt man in Schwefelsäure, welche mit ihrem 9fachen Volumen destillirten Wassers verdünnt ist, 3—4 Linien von einander entfernt. Man bringt sie in den Umlauf eines Stromes, der zugleich durch den Platindraht eines Pyrometers geht, den derselbe erhitzt und dessen Hitze man nach seiner Ausdehnung abmessen kann. Der

Digitized by Google

Strom bringt in diesem Falle das Pyrometer von 0° auf 17°; derselbe Strom treibt das Pyrometer, wenn er durch einen dikken Platindraht von ½ Linie Durchmesser und 1 Fuss Länge statt durch die Flüssigkeit streicht, auf 20°. — Setzt man nun den Commutator in Thätigkeit, so lässt er augenblicklich das Pyrometer statt auf 20° nur auf 17° steigen, wenn man in seinem Laufe den Platindraht von ½ Linie Durchmesser und 1 Fuss Länge anbringt; dagegen treibt er es statt auf 17° bis zu 20°, wenn man statt des Platindrahts das angesäuerte Wasser und die beiden eingetauchten Platinbleche in seinen Lauf bringt. So ist also diese Flüssigkeit bei dem continuirlichen Strome ein weniger guter Leiter als der Platindraht, wird dagegen zu einem bessern, wenn man den Strom unterbricht und abwechselnd im entgegengesetzten Sinne leitet. Dieser Unterschied rührt daher, dass im zweiten Falle der Einfluss des Ueberganges von dem festen Leiter in den flüssigen und umgekehrt von dem flüssigen in den festen Null oder fast Null geworden ist, während derselbe im erstern Falle sehr beträchtlich war. So verschwindet bis zu einem gewissen Puncte die Analogie, welche man durch Experimente festzustellen suchte, die sich auf die Wirkung solcher Scheidewände bei Licht und Wärme einerseits und der strömenden Elektricität andererseits bezogen. — Einer Einwirkung von derselben Art muss man auch die Art von Interferenz zuschreiben, welche ich beim Begegnen zweier elektrischer Ströme wahrzunehmen glaubte, worüber ich das Nähere vor 3 Jahren mittheilte. Ich kann sogar sagen, dass ich bei der Untersuchung dieses Phänomens, dessen vollkommene Richtigkeit ich ausgemittelt habe und welches ich unter verschiedenen Formen immer wieder darzustellen vermochte, die vorhergehenden Resultate, welche eine Erklärung des Einflusses solcher Scheidewände liefern, gewonnen habe.

Ich kann nicht umhin, noch am Schlusse dieser Mittheilung zu bemerken, dass je mehr man die Phänomene der Elektricität studirt, man auch immer mehr zu der Ueberzeugung kommt, dass dieses Agens in der Weise, wie es sich uns darstellt, von Licht und Wärme unterschieden ist, obgleich es mit ihnen in innigem Zusammenhange steht. So scheint mir z. B., während Licht und Wärme im strahlenden Zustande sich unabhängig von wägbaren Stoffen manifestiren, die Elektricität niemals isolirt

Digitized by Google

auftreten zu können. Es dürfte scheinen, dass sie die Gestalt ist, in welcher die imponderable Materie (der Aether) sich in ihrer Vereinigung mit wägbaren Stoffen zeigt. Aber ich lasse mich zu theoretischen Betrachtungen hinreissen, die bei einem Gegenstande, wo die Erfahrung noch lange allein reden muss, ehe es der Theorie erlaubt ist, ihre Stimme mit einiger Sicherheit vernehmen zu lassen, gewiss zu früh kommen.

LVII.

Physikalisch-historische Berichtigung.

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

In *Poggend. Ann. der Physik* vom Jahre 1840, Bd. XLIX, S. 532 wird das Publicum auf die durch Vertauschung des Kupfers mit Eisen verbesserte Einrichtung der volta'schen Säule in folgender Weise aufmerksam gemacht: „Hr. Martyn J. Roberts hat die für die Praxis wichtige Entdeckung gemacht, dass Zink, combinirt mit *Eisen*, in verdünnter Schwefelsäure einen weit (bei seinen Versuchen 4mal) kräftigern Strom liefert, als unter gleichen Umständen eine Combination von Zink und Kupfer (*Phil. Mag. Vol. XVI, p. 142*). — Ich habe diese auffallende, obwohl durch Schwäche des Uebergangswiderstandes beim Eisen erklärliche Thatsache vollkommen bestätigt gefunden. Sowohl in Schwefelsäure und Salpetersäure als in Kochsalzlösung war der Strom von *Zink-Eisen*, selbst nach Einschaltung eines beträchtlichen Widerstandes, bedeutend stärker als der von Zink, combinirt mit *Kupfer*, *Silber* oder *Platin*, doch schwächer als der der Daniell'schen Kette. Man kann also in allen gewöhnlichen Batterien das Kupfer mit *grossem Vortheil* durch Eisen ersetzen. Nächstens mehr hierüber. P.“

Da diese Ankündigung einer längst bekannten Thatsache Vielen, namentlich jüngeren Lesern, wie die Darlegung einer Neuheit erschienen ist, so finde ich es für nothwendig, ferneren Täuschungen durch wörtliche Wiederholung einer auch schon in *Gilbert's Ann. der Physik, Bd. XXVIII, S. 475* erwähnten und zuerst in den Intelligenzblättern der *Jena'schen Allge-*

Digitized by Google

meinen Literaturzeitung, Jahrg. 1808, bekannt gemachten Angabe des sel. Prof. Göttling vorzubeugen. Daselbst, S. 170, heisst es nämlich:

„Ich habe schon zu einer andern Zeit angezeigt, dass man sich bei der Einrichtung einer galvanischen Säule statt des Silbers oder Kupfers eines wohlfeilern Metalles, nämlich einer Mischung aus Blei und Spiessglanzmetall bedienen könne. Jetzt, da zu der Wiederholung der von Davy angestellten Versuche, die Kalien in eine eigene metallische Substanz umzuwandeln, grössere Batterien nöthig sind, deren Einrichtung sowohl in Ansehung des nöthigen Kupfers als des Zinks eine beträchtliche Ausgabe erfordert, so habe ich es auf's Neue mit blossem Blei statt des Kupfers versucht und dadurch eine starke Wirkung hervorgebracht. Um nun auch das viele Zink, dessen die gegossenen grösseren Zinkplatten bedürfen, zu ersparen, so kam ich auf den Gedanken, *Eisenblechtafeln zu verzinken*, welches mir auch sehr gut gelang, und dadurch kann man sich nun ohne grossen Aufwand Batterien von beträchtlicher Grösse einrichten. Ich habe den ersten Versuch mit halben Blechtafeln gemacht, also mit Tafeln von ungefähr 54 Zoll Flächeninhalt. Diese Tafeln, in mit Salmiakwasser befeuchtete Pappscheiben eingeschichtet, geben eine Säule, an welcher Gold- und Silberblättchen sich schnell und lebhaft entzünden und die Gasentwikkelung auf die bekannte Art im Wasser sehr stark ist. Die Darstellung der Davy'schen Metallsubstanz durch Zersetzung des Kali's gelang. Vorzüglich konnten dadurch beträchtliche Quantitäten Amalgam mit Quecksilber dargestellt werden u. s. w."

Die oben angezogene Stelle in *Gilbert's Ann. Bd. XXVIII, S. 475* lautet wie folgt: „Im Intelligenzblatt der *Jena'schen Allgem. Lit. Zeit. vom 6. April 1808* zeigt Hr. Prof. Göttling in Jena an, dass sich grossplattige elektrische Säulen mit sehr geringem Aufwand aus *Eisenblechtafeln*, *die an einer Seite verzinkt sind*, errichten lassen etc."

Digitized by Google

LVIII.

Ueber J. B. Richter's Arbeiten.

Von

G. H. HESS.

(Vorgetragen in der jährlichen öffentlichen Sitzung der Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg den 29. Dec. 1840.)

Wahrscheinlich giebt es Niemanden in dieser Versammlung, der nicht diejenigen Augenblicke unter die schönsten, geistigsten Genüsse zählt, die er von Zeit zu Zeit dem Andenken an Männer von Genie widmet, welche uns wichtige Wahrheiten hinterliessen. Erwähne ich nun noch, dass bei einem derselben erst der Schleier, der sein Andenken verhüllte, zerrissen werden soll, dass zwanzigjährige Arbeiten, deren Zweck kein anderer war, als selbst den Ungläubigsten eine Wahrheit einleuchtend zu machen, noch nicht gehörig gewürdigt worden sind, dann wird man mir ohne Zweifel einige Aufmerksamkeit schenken.

In den exacten Wissenschaften gestattet die Natur, wie überall, keine Sprünge, Alles muss sich allmählig entwickeln. Das einfachste Phänomen reiht sich zuerst in das Gebiet des menschlichen Verstandes ein, das complicirteste und schwierigste kommt zuletzt. Als im Anfange des 18. Jahrhunderts die Astronomie in Folge der von einem grossen Manne unternommenen Arbeiten, so wie in Folge der Einfachheit seines Princips zu einer fast vollendeten Wissenschaft wurde, hatte um diese Zeit die Chemie kaum eine wissenschaftliche Form. Vielleicht glaubt man, dass in den Männern, welche sich damit beschäftigten, die Ursache davon liegt. Man wird aber diese Idee bald aufgeben, wenn ich sage, dass Newton, welcher das Gesetz der Gravitation entdeckte, sich auch mit Chemie beschäftigte, dass er die feine Substanz des Lichtes zersetzte, während nicht allein die Luft, sondern auch das Wasser und die Erde den Anstrengungen dreier Generationen Trotz boten.

Indessen stellte Georg Stahl, der in Berlin lebte, seine Theorie von dem Phlogiston auf, welche so lange die Geister beherrschte. Die Luft wurde endlich zersetzt, eben so auch das Wasser. Lavoisier erklärte hierauf das Phänomen der Verbrennung, und von diesem Zeitpuncte an verbreiten sich die

Digitized by Google

neuen Ideen. Nachdem einmal der Anfang gemacht war, wurde selbst die Erde analysirt und die Zahl der Verbindungen nahm auf eine riesenhafte Weise zu, ohne dass noch ein Gesetz existirte, um in dieses Labyrinth Ordnung zu bringen.

Viele erinnern sich noch der Art, wie die Analysen ausgeführt wurden. Alles wurde auf 100 Theile gebracht, und daraus entsprang eine Verwirrung, die man selbst erfahren haben muss, um das jetzt gewöhnliche System der Bezeichnung gehörig zu würdigen. Jeremias Benjamin Richter, Assessor bei dem Bergamte zu Berlin, brachte zuerst in dieses Chaos einige Ordnung. Man könnte glauben, dass seinen Arbeiten die höchste Achtung zu Theil geworden wäre, dass sein Name Berühmtheit erlangt hätte. Nein, Richter wurde nicht gewürdigt, er wurde bei seinen Lebzeiten vergessen. Er starb zu Berlin den 4. Mai 1807. In demselben Jahre erzählt uns ein berühmter Schriftsteller, dass er, mit der Herausgabe seines *Lehrbuches der Chemie* beschäftigt, unter anderen wenig gelesenen Werken auch die Schriften von Richter durchstudirt habe. Er war erstaunt über die Masse von Aufklärungen, welche er darin vorfand. Aber ein unglücklicher Zufall wollte, dass er Wenzel, den er in derselben Zeit gelesen haben musste, das schönste von Richter erhaltene Resultat, dasjenige, welches dem ganzen Gebäude als Grundlage dienen musste, beimass. Um die Vergessenheit zu erklären, in die Richter's Name versunken war, führt der erwähnte Schriftsteller als Ursache an, dass seine Arbeiten nicht sehr genau waren, was den Eindruck schwächen musste, den die Lectüre seiner Schriften sonst gemacht haben würde, und zwar um so mehr, als Richter fast immer von der kohlensauren Thonerde ausging, welche Verbindung bekanntlich gar nicht existirt. Wir dürfen uns daher gar nicht wundern, wenn auf das Ansehen eines grossen Namens hin die berühmtesten französischen Schriftsteller dieselben Irrthümer über Werke wiederholen, die sie nicht gelesen hatten. So stellt z. B. der Verf. der *Philosophie der Chemie* die Sachen auf dieselbe Weise dar und reducirt das Verdienst Richter's fast auf nichts. „Sollte man wohl glauben," sagt er, „dass Richter bei Aufstellung seiner Lehren fast immer von der kohlensauren Thonerde ausging?" Endlich wird Richter darin der Vorwurf gemacht, viel Dunkelheit über

Digitized by Google

Fragen verbreitet zu haben, welche Wenzel bereits aufzuklären angefangen hatte.

Richter gab von 1792—1793 ein Werk in 3 Bänden unter dem Titel: *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chemischer Elemente* heraus, worin er seine Ideen in systematischer Form niederlegte. Aber diese Form ist bekanntlich wenig geeignet, neue Ideen zu verbreiten. Wie kann man vom Leser verlangen, dass er 500 bekannte Ideen durchgeht, um die eigenthümliche Idee zu entdecken. Jeder Professor hat sein Lehrbuch, und es würde eine wahre Strafe sein, sollte man auch nur einen grossen Theil derselben durchstudiren. Diese Art der Veröffentlichung gelingt nur solchen Schriftstellern, die bereits einen grossen Ruf erlangt haben und deren Werke man durchaus kennen muss. Auch Richter wurde nicht gelesen, als er zuerst mit einer Schrift in 3 Bänden hervortrat. Da er sah, dass die grosse Wahrheit, welche er vor Augen hatte, nicht gewürdigt wurde, dass er die Zielscheibe einer ungerechten Kritik war, während sein Werk nicht gelesen wurde, beschloss er, seine Untersuchungen besonders herauszugeben, und er that es unter dem Titel: „*Ueber die neueren Gegenstände der Chemie*“ in 11 Bändchen, von denen jedes 100—250 Seiten enthielt. Sie erschienen von 1793—1802. „Ich würde dann schwerlich,“ sagt Richter im Jahre 1799, „diesen beiden Stücken noch sieben andere haben folgen lassen, wenn nicht die Erklärung in die Reichsacht der gesunden Vernunft, womit ein besonders strenger, doch verdienstvoller Antiphlogistiker jeden Andern bedrohte, in Betracht mit dem betrübenden Umstande, dass meine Stöchiometrie, ungeachtet sie eine gesunde und kräftige Constitution geniesst, mit dem Versorgungsposten eines Ladenhüters abgefunden worden ist, die Veranlassung dazu geworden wäre.“

In der Einleitung zum ersten Theile sagt Richter: er hoffe, der Theil der Chemie, welcher von der Verwandtschaft und den Quantitäten handelt, werde mit der Zeit ein Theil der angewandten Mathematik werden. Diess war daher die im voraus aufgefasste Idee, der Punct, von dem Richter ausging. Geht man genau in seine Worte ein, so erräth man fast sein ganzes Leben.

„Nach den Versuchen, welche in dieser Absicht (sagt

Richter St. 1, S. 121) mit einigen chemischen Elementen angestellt wurden, kommt es mir eben nicht unwahrscheinlich vor, dass, wenn man nur gehörige Handgriffe anzuwenden im Stande wäre, man finden möchte, dass die Neutralität reiner chemischer Elemente gegen ein einzelnes derselben von der Einheit an in bestimmter Progression fortgehe."

Die Idee war, wie wir sehen, wahrhaft philosophisch; es war nothwendig, sie zu entwickeln und sich zu überzeugen, ob ein solches Verhältniss stattfände oder nicht. Sie wurde für ihn die Quelle grosser Irrthümer und zog ihm allzu strenge Beurtheilungen zu. Er widmete einen Theil seiner Werke der Untersuchung dieser Frage und blieb überzeugt, dass die Aequivalente aller Basen einer arithmetischen Progression angehören, während die Zahlen, welche die Aequivalente der Säuren ausmachen, eine geometrische Progression bilden, deren Grundzahl nach den verschiedenen Gruppen von Säuren verschieden ist.

Jetzt ist es völlig ausgemacht, dass die Thatsachen dieser Idee Richter's keine Stütze darbieten. Wir wollen daher diesen Theil seiner Schriften bei Seite lassen, und ich will nur einmal wieder darauf zurückkommen, um zu zeigen, wie es kam, dass seine Versuche bisweilen sich so weit von der Wahrheit entfernten, dass sie ihm seinen Irrthum nicht benehmen konnten. Gehen wir aber auf die Zeit zurück, worin er lebte, so sehen wir, dass die aufgeworfene Frage ungeheuer war und dass, wenn sein Unternehmen nicht mit Erfolg gekrönt wurde, er zum Wenigsten alle Achtung verdient.

Unter den zahlreichen Gegenständen, welche Richter im 1. Stück behandelte, will ich nur seine Methode zur Gewinnung des Platins anführen, denn sie ist auch jetzt noch nicht aufgegeben. Er räth, die Auflösung dieses Metalles mit schwefelsaurem Kali zu fällen, den Niederschlag zu waschen und zu trocknen und ihn mit kohlensaurem Kali zu zersetzen, um nachher alle Salze durch Waschen mit Wasser zu entfernen. Das Metall bleibt alsdann zurück, glänzend wie Silber. Es folgt hierauf die Erklärung der Verfahrungsarten, welche ihm Veranlassung zu sehr wichtigen Bemerkungen giebt. „Wenn es gelungen sein wird," sagt er, „numerische Ausdrücke für die Verwandtschaft aufzufinden, alsdann werden diese scheinbaren Anomalien verschwinden." Er giebt bei dieser Gelegenheit den

Digitized by Google

Unterschied zwischen einfacher und doppelter Verwandtschaft an und bemerkt, es sei durchaus nicht erwiesen, dass wir einen einfachen Körper wirklich abscheiden könnten, denn, sagt er, allemal, wenn wir ein Alkali oder eine Metallsäure frei machen, war es nur Kohlensäure. Die Wärme muss alsdann an die Steile der Säure treten. Der Kalk ist ein Beispiel dafür. Eben so verhält es sich mit der Säure, der wir eine Basis entziehen; sie ist mit der Wärme in Verbindung oder wird selbst durch dieselbe neutralisirt. Bei der einfachen Verwandtschaft nimmt man nur zwei Elemente an, während daraus erhellt, dass wenigstens drei vorhanden sind, denn allemal, wenn Neutralität stattfindet, nimmt die Wärme die Stelle des dritten Elementes ein. Diess ist selbst der Fall, wenn ein Metall durch eine Säure aufgelöst wird und sie neutralisirt, denn alsdann giebt die Säure die Wärme her, welche sich mit den anderen Elementen verbunden hat. Richter wusste daher, dass die Körper von der Wärme durchdrungen werden, er behauptete die Nothwendigkeit, diese Phänomene in Betrachtung zu ziehen, nur dass er sich keine ganz richtige Vorstellung davon machte; er glaubte, dass die Wärme sich mit den Elementen verbinde, während wir im Gegentheil wissen, dass sie sich entwickelt; „denn," sagt er, „bisher wurden die Metalle, die Schwefelarten und manche andere Materien als Composita allgemein anerkannt und die Erden sammt den mineralogischen Säuren als Simplicia geachtet. In dem antiphlogistischen System wird das Gegentheil gelehrt. Man kann daher einem Scheidekünstler, der dem bisherigen System treu geblieben ist (zumal wenn er *in verba magistri* geschworen haben sollte), gar nicht verdenken, wenn ihm das antiphlogistische System gerade so vorkommt, als wenn ihn Jemand belehren wollte, dass wir mit unseren Augen alle Gegenstände verkehrt sehen. — Dem sei aber wie ihm wolle, ein Irrthum wird nicht Wahrheit, wenn er auch Myriaden Ahnen zählte."

Jedoch glaube man nicht, dass Richter, indem er öffentlich das neue System annahm, sich ihm ohne Kritik hingegeben habe. Vielmehr hat Niemand, so viel ich weiss, besser gefühlt, was das phlogistische System Gutes enthält. Man darf nicht glauben, dass ein System, welches fast ein Jahrhundert hindurch als Ausgangspunct für zahlreiche Untersuchungen der

Digitized by Google

Chemiker diente und das alle Thatsachen zu erklären wusste, gänzlich auf Täuschung beruht. „Alle Erfahrungen," sagt Richter, „welche die Vertheidiger des antiphlogistischen Systems aufgestellt haben, sind nicht nur nicht vermögend, den Brennstoff aus der Reihe der Realität zu verbannen, sondern sie tragen auch sogar dazu bei, dass die Lehre von dem Brennstoff in ein helleres Licht gesetzt, der Begriff desselben berichtigt und als eine Materie anerkannt werde, die eine Hauptrolle bei den Erscheinungen spielt. Folgendes mag diess näher beleuchten. (3. Stück, S. 77.) Wenn behauptet wird, P̈ (eben so S̈ und C̈) bestände aus Phosphor und Sauerstoff, so hat dieser Schluss keinen Grund, sondern es kann nicht weiter gefolgert werden, als dass die Phosphorsäure aus dem Substrat des Phosphors und aus Sauerstoff bestehe. Ueber die Natur dieses Substrats lässt sich nichts sagen, weil man es nur mit Sauerstoff oder mit Brennstoff verbunden kennt. Das quantitative Verhältniss (zwischen Phosphor und Sauerstoff) kann doch angegeben werden, weil die Schwere des Brennstoffes so wie des Wärmestoffes für uns unendlich klein ist."

So hoch war Richter's Standpunct, dass er inmitten des von beiden Theilen, die einander nicht verstanden, mit Erbitterung geführten Streites ruhig die Streitfrage untersuchte, sich der im buchstäblichen Sinne handgreiflichen Wahrheiten der neuen Schule bemächtigte, und doch die abstracteren, verborgenen, aber darum nicht weniger richtigen Wahrheiten des alten Systems nicht aufgab. Vielleicht hatte Richter ein Vorbild, aber in diesem Falle war dieses Vorbild kein anderer als Lavoisier. Gewiss aber ist, dass diese Ansicht aus allen Werken, in denen die Wissenschaft behandelt wird, jetzt verbannt ist und dass erst 40 Jahre später Betrachtungen einer andern Art, gestützt auf entscheidende Versuche, uns sogar den Vortheil zu gewähren scheinen, diese Ideen zu würdigen.

Vor Richter und noch vor seiner Zeit glaubte man, dass die Verwandtschaft einer Substanz im geraden Verhältnisse zu der Menge stehe, deren man bedurfte, um eine andere Substanz damit zu sättigen. Richter vergleicht die Mengen von Weinsteinsäure und Essigsäure, welche erforderlich sind, um dieselbe Menge von Kalk zu sättigen. Er fand, dass mehr Wein-

Digitized by Google

steinsäure erforderlich ist, und schloss daraus, dass ihre Verwandtschaft grösser ist, und dass folglich diese Säure die Essigsäure austreiben müsse. Er macht den Versuch, und wirklich bemächtigt sich die Weinsteinsäure des Kalkes und treibt die Essigsäure aus. Man findet wenig Beispiele, die geeigneter sind als dieses, die Schwierigkeiten zu charakterisiren, welche man immer in der Chemie findet. Man hat eine gut beobachtete Thatsache. Daraus wird ein Schluss gezogen. Eine Hypothese folgt nunmehr und nachher kommt der Versuch, welcher dieselbe bestätigt. Man glaubt nunmehr, dass die Idee gehörig begründet sei, und doch ist es nicht der Fall. Eine andere Thatsache stürzt dieselbe wieder um. Später nahm Richter die Sache wieder vor und zeigte diessmal auf eine einleuchtende Weise, dass die Verwandtschaft sich nicht im Verhältniss der sich verbindenden Massen äussert (Stück 10, S. 187—195).

Im 4. Stück (vom Jahre 1795) stellt Richter Wahrheiten auf, welche man immer für die wichtigsten Fortschritte im Gebiete der exacten Wissenschaften halten wird. Er fängt mit einer Untersuchung über die Sättigungscapacität der Fluorwasserstoffsäure an. Er bedient sich dazu mehrerer Basen und lässt die Thonerde dabei nicht unbeachtet. Er zeigt (S. 10), dass er 630 Gran ganz reine kohlensaure Thonerde mit Fluorwasserstoffsäure sättigte. Das ist es eben, dessen man ihn beschuldigt; denn die kohlensaure Thonerde existirt nicht! Man hat aber die Parenthese nicht gelesen, worin er sagt, dass 1000 Th. dieser Thonerde 542 reine Thonerde enthalten. Man ist daher seinen Berechnungen nicht mehr gefolgt, denn überall setzt er die Thonerde zu 542 auf 1000 an. Alle diejenigen, welche mit den allgemeinen Kenntnissen in der Chemie noch Versuche verbinden, wissen, dass es sehr schwierig, ja fast unmöglich ist, reine Thonerde zu erhalten. Wenn man sie aus ihren Auflösungen durch kohlensaures Ammoniak fällt, so hält sie immer ein wenig von diesem Salze zurück, und ausserdem noch Wasser. Erst durch Glühen erhält man sie wirklich rein, alsdann aber wird sie in den Säuren schwer löslich. Darum bediente sich Richter ohne Zweifel nicht geglühter Thonerde und bestimmte durch einen besondern Versuch ihren wirklichen Gehalt.

Nachdem er die Menge verschiedener Basen gefunden hatte,

Digitized by Google

von denen 1000 Th. durch Fluorwasserstoffsäure gesättigt wurden, bedurfte er einer Bestätigung. Zu diesem Zwecke zersetzte er Fluorcalcium durch Schwefelsäure und schloss auf die Menge Kalk, welche im Fluorcalcium enthalten ist, aus der in dem schwefelsauren Salze enthaltenen Menge. Er fand auf diese Weise durch Analyse, dass 1000 Th. von Fluorwasserstoffsäure 1882 Th. Kalk zu ihrer Sättigung erfordern. Auf synthetischem Wege fand er 1865. Hierauf fand er, dass dieselbe Menge Säure durch 3797 Th. Kali gesättigt wurde, und fährt folgendermaassen fort: „Es wurde angegeben (er spricht von seiner Stöchiometrie), dass die Menge entweder eines Alkali's oder einer alkalischen Erde, welche zur Sättigung derselben Menge einer der drei flüchtigen Mineralsäuren *) dienten, unter einander in einem constanten Verhältnisse ständen." Richter stellt nachher eine Untersuchung darüber an, ob die von ihm erhaltenen Resultate diesen Versuch stützen. Er hatte vorher gefunden, dass 1000 Th. Salzsäure zu ihrer völligen Sättigung 1107 Th. Kalk und 2239 Th. Kali erfordern. Für die Fluorwasserstoffsäure erhielt er 1882 und 3797. Aber 1007: 2239 = 1882 : 3807, was nur wenig von dem Resultate des Versuches abweicht.

Diess ist nichts weiter als eine glückliche und wichtige Entdeckung. Man muss aber auch die Folgen derselben eingesehen haben. Die Schnelligkeit des Verstandes muss der Langsamkeit der Versuche zuvorkommen, denn nur mittelst dieser Aussicht bewaffnet man sich gegen alle Hindernisse der Gegenwart. Auf folgende Weise dehnt Richter die Folgerungen aus seinen Versuchen aus (Stück 4, S. 67 v. Jahre 1795): „Wenn zwei determinirende Elemente (also zwei Säuren jede zu 1000 genommen) sich mit den Stoffen a, b, c, d und $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ etc. verbinden, doch so, dass a immer derselbe Stoff als α, b derselbe als β, und zwei solche Verbindungen so sich zerlegen, dass die Producte neutral bleiben — so sind a, b, c, d in demselben Verhältniss zu einander als α, β, γ, δ etc."

„Dieser Satz," sagt Richter, „ist ein wirklicher Probirstein für alle Versuche, welche sich auf die Neutralität beziehen. Denn wenn die Resultate mit diesem Satze nicht über-

*) Er verstand darunter die Schwefelsäure, die Salpetersäure und die Salzsäure.

Digitized by Google

einstimmen, so muss man sie ohne Bedenken verwerfen. Aber," setzt er hinzu, „ob man gleich nach Aufstellung des Satzes sich bekannter und durch Versuche bestimmter Verhältnisse bedienen kann, um daraus andere durch Berechnung zu finden, so ist es immer von Nutzen, die letztere durch den Versuch zu bestätigen, denn man gewinnt, nachdem man bestimmte Verhältnisse aufgefunden hat, das dabei, dass man die Zahlen selbst, von denen man ausging, prüfen und so die kleinen ihnen anhängenden Ungenauigkeiten verbessern kann."

Richter giebt also sehr gut an, wie die Arbeit anzustellen sei. Um aber darzuthun, wie wichtig es sei, dass sie mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werde, brauche ich blos zu erwähnen, dass sie ein Zahlennetz über die ganze Chemie bildet und dass Richter hinsichtlich mehrerer Puncte sein ganzes Leben hindurch nur darum ungewiss blieb, weil er die Analyse nicht mit hinreichender Geschicklichkeit unternommen hatte. Diess ist gewiss einer der schlagendsten Beweise von den grossen Fortschritten, die wir ihm verdanken. Er stellt Analysen an, leitet daraus einen allgemeinen Satz ab, und diese nämlichen Analysen befriedigen nicht mehr die zunehmenden Forderungen der Wissenschaft. Die von Richter, um davon auszugehen, aufgelegte Arbeit ist riesenhaft. Es bedurfte neuer Methoden. Man verdankt diese Berzelius. Er führte diese Arbeit mit einer seltenen Genauigkeit aus, die nicht allein bisher nicht übertroffen wurde, sondern nach denselben Methoden auch niemals übertroffen werden wird.

Nachdem Richter diesen Satz aufgestellt hatte, ging er zu den Anwendungen desselben über. Er bestimmte die Sättigungscapacität der Essigsäure durch Kalk, Magnesia und Baryt und fand, dass, um 1000 Th. dieser Säure im wasserfreien Zustande zu sättigen, Ca 523, Mg 405,6, Ba 1465 erforderlich sind. Diess giebt für die Zusammensetzung dieser Salze:

		nach Richter:		nach Berzelius:	
auf 100 Th.	$\dot{Ca}\overline{A}$	$\dot{Ca}$ 34,34	$\overline{A}$ 65,66	$\dot{Ca}$ 35,63	$\overline{A}$ 64,37
	$\dot{Mg}\overline{A}$	$\dot{Mg}$ 28,8	71,2	$\dot{Mg}$ 28,66	71,34
	$\dot{Ba}\overline{A}$	$\dot{Ba}$ 59,4	40,6	$\dot{Ba}$ 59,8	40,2.

Bemerken wir, dass hier keine Rede von der Thonerde ist, weil es ihm, wie er sagt, nicht gelingen will, den Sättigungspunct für diese Basis mit Genauigkeit aufzufinden. Man sieht daher eine wirkliche Schwierigkeit, die ihn aufhält, da diese

Digitized by Google

Verbindung eine von denen ist, die er mit mehr Sicherheit durch Berechnung als durch Versuche bestimmen kann.

Diese Untersuchungen leiteten Richter auf den Schluss, dass die Essigsäure demselben Gesetze wie die vorigen Säuren folge. Er zeigt nachher, dass dasselbe Gesetz sich auf folgende Säuren anwenden lasse: auf die Citronensäure, die Oxalsäure, die Weinsteinsäure, die Ameisensäure und mehrere andere. Es ist von Wichtigkeit, zu bemerken, dass er, um durch Versuche die Allgemeinheit des von ihm aufgestellten Satzes zu beweisen, einer ganzen Reihe von Analysen für jede Säure bedurfte, und man kann darnach leicht über seinen Eifer und den Zeitaufwand bei seinen Arbeiten urtheilen. Bei diesen nämlichen Arbeiten aber wendet er seinen Satz z. B. auf die Kohlensäure an und trifft dabei oft auf Schwierigkeiten bei der Bestimmung ihres Sättigungspunctes. Er geht daher von einer Verbindung aus, die er für völlig bekannt hält. Auch hierbei vermeidet er die Thonerde, als nicht zu seinem Zwecke dienend, und er wählt den kohlensauren Kalk. Seine Wahl konnte nicht besser ausfallen. Er findet, dass 1000 Th. Kohlensäure durch 1373 Th. Kalk gesättigt werden. Diess giebt auf 100 Theile Ca 57,86 und C 42,14. Nach Berzelius Ca 56,29 + C 43,71. Richter wählte nicht allein nicht die kohlensaure Thonerde, sondern er untersucht selbst die Frage, warum das kohlensaure Salz dieser Basis bei der Behandlung mit einer Säure weniger Kohlensäure als eine andere Basis entwickelt. Man sieht daher, dass das bei dieser Substanz stattfindende Bedenken ihm nicht entgeht, und dass es für ihn ein Räthsel ist, auf das er unaufhörlich zurückkommt. Richter, mit einem so mächtigen Satze, wie der von ihm entdeckte ist, ausgerüstet, durfte sich nicht darauf beschränken, ihn auf seine eigenen Arbeiten anzuwenden. Er wendet ihn auch auf die Anderer an und berichtigt oder bestätigt sie; denn er besass, so zu sagen, einen Sinn mehr als seine Zeitgenossen.

Berthollet hatte gefunden, wie Lavoisier in seinem *Traité* anführt, dass 69 Th. Schwefel 31 Th. Sauerstoff absorbiren, um sich in Schwefelsäure umzuwandeln. Richter wiederholt den Versuch und erhält ein ganz verschiedenes Resultat. Er oxydirt Schwefel durch Salpetersäure, wandelt ihn nachher in schwefelsauren Kalk um und erhält 947 von dem letztern auf

Digitized by Google

222 Schwefel, was 856 auf 201 Schwefel ausmacht, während wir jetzt 857,1 annehmen. Er kommt daher der Wahrheit sehr nahe, er musste aber, um daraus die Zusammensetzung der Schwefelsäure ableiten zu können, genau die des schwefelsauren Kalkes kennen. Da ihm letzterer nicht gehörig bekannt war, so fand er, dass 201 Schwefel 277 statt 300 Sauerstoff absorbiren, um sich in Schwefelsäure umzuwandeln (Stück 5, S. 124). Diess, mit Berthollet's Resultat verglichen, kommt der Wahrheit noch immer ziemlich nahe, da der letztere nur 90 statt 300 gefunden hatte. Damals stellte man ihm Bergmann's Untersuchungen über das schwefelsaure Kali und den schwefelsauren Baryt entgegen. „Sie sind nicht richtig," sagt er, „denn wenn man die Salze für so zusammengesetzt hält, wie Bergmann es angiebt, und man eins derselben mit einem neutralen Salze mischt, mit dem es sich gegenseitig zersetzen kann, so wird ein Ueberschuss von Säure oder Basis stattfinden, was nicht der Fall sein kann, da es allgemein bekannt ist, dass die Flüssigkeiten neutral bleiben (Stück 7, S. 94 u. 95). Seine Analysen sind daher falsch."

Klaproth hatte den Strontian entdeckt. Er beschrieb und analysirte mehrere Salze desselben, ohne auf Richter's Sätze Rücksicht genommen zu haben. Dieser wendet sie darauf an und findet, dass Klaproth's Analysen mit seinem Satze übereinstimmen und dass sie daher richtig sind.

Diese so wichtige Entdeckung wurde Wenzel zugeschrieben. Diess erfordert eine aufmerksame Untersuchung. Denn nimmt man Richter diesen Anspruch, so tritt er in die Kategorie gewöhnlicher Gelehrten ein. Er ist kein hervorragender Geist mehr und der Chemiker verdankt ihm nicht mehr die Boussole, welche ihn leitet. Nun bedient sich Richter in seiner *Stöchiometrie Bd. III, S. 285* dieses Satzes, um die Resultate nicht allein seiner Zeitgenossen zu bestätigen, sondern selbst die von Wenzel werden dieser Probe unterworfen. Diess, wird man mir einwenden, ist kein Beweis, denn er könnte den Verfasser nicht angeführt haben, von dem er die Idee entlehnte. Ich habe aber Wenzel's Schrift zu wiederholten Malen gelesen, und nicht ein Wort, nicht eine Spur von dieser Idee findet sich in seinem Werke vor. Eine im Jahre 1800 wieder gedruckte Ausgabe konnte vielleicht nicht genau sein. Ich nahm

Digitized by Google

daher zu der von 1782 meine Zuflucht und erhielt dasselbe Resultat. Diess ist ein unwidersprechlicher Beweis, dass der erwähnte Satz Richter und nicht Wenzel angehört. In dem Werke des letztern findet man zu Ende ein Capitel mit folgender Ueberschrift: *Anwendung der Lehre von der Verwandtschaft der Körper auf besondere Fälle.* Wenzel drückt sich hierin folgendermaassen aus:

„In der Chemie, wie in jedem andern Zweige der Naturwissenschaften, ist der wesentliche Zweck, bereits erkannte Thatsachen ihrem gegenseitigen Verhältnisse nach zu vergleichen, um andere Wahrheiten daraus abzuleiten, die nicht beim ersten Blicke erkannt werden. Bei den vorher angeführten Versuchen erkannten wir, welche Phänomene stattfinden durch die Thatsache der Vereinigung zweier Substanzen. Wir sahen, in welcher Ordnung, unter welcher Bedingung und in welchen Verhältnissen sie sich verbinden. Indessen sind die meisten dieser Versuche, für sich betrachtet, von keiner grossen Wichtigkeit, sobald wir die Wissenschaft blos auf sie beschränken. Sie erhalten aber Wichtigkeit, sobald wir sie gehörig anwenden, denn ihr Werth hängt wesentlich von einer glücklichen Anwendung ab."

Wir wollen daher Wenzel bei seinen Anwendungen folgen und zu diesem Zwecke §. 7 wählen. Er stellt da die Frage auf, wie man die einfachste und vortheilhafteste Methode auffinden kann, um krystallisirten Grünspan zu erhalten. Er macht dazu folgenden Vorschlag: Das schwefelsaure Kupferoxyd und das essigsaure Bleioxyd sind beide in Wasser löslich. Wenn man diese beiden Auflösungen zusammenbringt, so wird sich die Schwefelsäure kraft ihrer Verwandtschaft zum Bleioxyd des letztern bemächtigen und einen unlöslichen Niederschlag bilden, welcher wegen seiner weissen Farbe mit Nutzen gebraucht werden kann. Die Flüssigkeit enthält essigsaures Kupferoxyd, welches man von dem Niederschlage abscheidet. Indem Wenzel sich auf seine Analysen stützt, berechnet er die in einer gegebenen Menge von essigsaurem Bleioxyd enthaltene Menge von Bleioxyd. Er berechnet nachher die Menge des schwefelsauren Kupferoxyds, welche erforderlich ist, um alles Bleioxyd zu fällen. Nachdem diess geschehen ist, untersucht er, ob die Essigsäure, welche von dem Bleioxyd verlassen wor-

Digitized by Google

den ist, hinreicht, um alles Kupferoxyd aufzulösen, welches von der Schwefelsäure verlassen worden ist, und er gelangt, indem er immer von seinen Analysen ausgeht, zu dem Schlusse, dass die in Freiheit gesetzte Essigsäure nicht hinreicht, um alles Kupferoxyd aufzulösen, und dass von der Menge von angewandtem Kupfer, welche 124 beträgt, 9⅕ dem schwefelsauren Bleioxyd als Oxyd beigemengt sind. In diesem Falle würde Richter, indem er von seinem Satze ausging, nothwendiger Weise gesagt haben, diese Analysen sind falsch, wie er es in vielen Fällen gethan hat. Wenzel dagegen schloss, dass er nach dem Abscheiden der Flüssigkeit von dem Niederschlage den letztern mit etwas Schwefelsäure behandeln müsse, um das Kupferoxyd zu entfernen. Diess ist ein ganz einleuchtender Beweis, dass Wenzel ein dem von Richter entdeckten ähnliches Verhältniss nicht einmal ahnte. Diesen Satz hat Richter nicht allein entdeckt, sondern er hat sich seiner auch gänzlich bemächtigt. Er verfolgt ihn bis zu allen daraus ableitbaren Folgerungen, und nichts kann die Tiefe seiner Ueberzeugung in dieser Hinsicht besser darthun, als einige Worte, die man in der Vorrede zum 10. Stücke findet. „Die Sätze der Stöchiometrie," sagt er, „begreifen eine Nothwendigkeit in sich, sie können construirt werden und haben den Werth von Principien *a priori*."

Diese Sätze leiten ihn auf neue allgemeine Sätze. Er findet, dass, wenn ein Metall aus seiner Auflösung durch ein anderes gefällt wird, die Mengen von Sauerstoff, welche erforderlich sind, um gleiche Mengen beider Metalle aufgelöst zu halten, zu einander im umgekehrten Verhältnisse der Massen der beiden Metalle stehen. Er schliesst ferner, dass, da in dem Falle, wenn mehrere Metalle durch einander aus ihrer Auflösung gefällt werden, die Auflösung immer noch neutral bleibt, es hinreichend ist, den Unterschied in dem Gewichte zwischen einem einzigen dieser Metalle und seinem Oxyd zu kennen, um daraus die Menge von Sauerstoff abzuleiten, welche alle anderen als Oxyde enthalten. Man braucht zu diesem Zwecke blos eine constante Menge von einer und derselben Säure zu nehmen, denn alsdann werden alle Metalle, die in dieser Säure aufgelöst sind, dieselbe Menge von Sauerstoff enthalten, die man nur

Digitized by Google

von dem Gewicht des Oxyds wegzunehmen braucht, um das Gewicht des Metalles zu haben.

Richter ging von der Schwefelsäure aus und entwarf eine Tabelle über die Zusammensetzung der schwefelsauren Metallsalze. Da in dieser Tabelle die Menge des Metalles nothwendiger Weise constant war, so bezeichnet er sie mit dem Buchstaben U. Diess bezeichnen wir heut zu Tage mit dem Buchstaben O. Richter war daher sehr nahe daran, ein System von Aequivalenten aufzustellen, ganz dem ähnlich, welches jetzt gewöhnlich ist. Er brauchte blos alle Zahlen auf diese constante Menge U zu beziehen. Er hatte aber diese so einfache Idee nicht, denn in einer andern Columne giebt er die Zusammensetzung der salzsauren Salze, indem er 1000 Theile Salzsäure als Ausgangspunct annahm. In einer andern Columne giebt er endlich die Zusammensetzung der salpetersauren Salze, indem er als Ausgangspunct 1000 Th. Salpetersäure annahm. Seine Zahlen wichen beständig von einander ab, wodurch seinen Augen viele Beziehungen entzogen werden mussten.

Indessen zeigen die von Richter entworfenen Tabellen noch eine andere Eigenthümlichkeit, die unsere Aufmerksamkeit verdient. Die Namen der Metalle sind darin nicht geschrieben, sondern werden durch die damals gewöhnlichen Zeichen ersetzt. Nun fehlten ihm aber doch Zeichen, denn mehrere Metalle waren erst kürzlich entdeckt worden. Letztere bezeichnete Richter mit den beiden Anfangsbuchstaben des Namens, z. B. $\chi\varrho$ statt Chrom, Ti statt Titan, Te statt Tellur. Diess war daher die erste Idee zu der so glücklich von Berzelius ausgesonnenen Bezeichnung.

Wir sehen Richter beständig mit dem Phänomen der Neutralität beschäftigt. Es fragt sich aber, was die Neutralität einer Auflösung ist. Diess ist eine schwierige Frage, auf welche selbst zu unserer Zeit viele Schriftsteller nur auf eine dunkle und ausweichende Weise antworten. „Die Neutralität," sagt Richter, „ist absolut oder relativ. Absolut ist sie, wenn die Auflösung keine Reaction auf das Reactionspapier äussert. Sie ist relativ, wenn das neutrale Salz eine saure oder alkalische Reaction äussert. Aber in diesem Falle," sagt er, „mag eine Metallauflösung (z. B. das salpetersaure Silberoxyd) eine ganz bestimmte Reaction zeigen, so erkennt man doch, dass

Digitized by Google

sie neutral ist, daran, dass der geringste Zusatz eines Alkali's einen Niederschlag bewirkt, welcher sich ohne Zusatz von Säure nicht wieder auflöst."

Obgleich Richter erkannt hatte, dass verschiedene Metalle dieselbe Menge von Sauerstoff erfordern, um sich in derselben Menge von Säure aufzulösen, so hindert diess doch nicht, sagt er, dass, wenn die Metalle ohne Dazwischenkunft einer Säure Sauerstoff aufnehmen, sie sehr verschiedene Mengen davon aufnehmen. Richter wusste, wie man sieht, recht wohl, dass es verschiedene Oxydationsstufen giebt, und er beschäftigte sich damit, mehrere derselben zu bestimmen. Obwohl die Arbeiten Richter's, welche sich auf die Metalloxyde beziehen, durchaus nicht sehr genau sind, so wollen wir doch ein Beispiel untersuchen, um zu entdecken, welchem Umstande man die in seinen Bestimmungen vorkommenden Ungenauigkeiten beimessen muss.

Er wusste z. B., dass das Arsenik mit dem Sauerstoffe zwei Verbindungen bildet, die arsenige Säure und die Arseniksäure. Er bestimmte durch einen directen Versuch die Menge des Sauerstoffes, welche die arsenige Säure aufnimmt, um sich in Arseniksäure umzuwandeln, und findet, dass 100 Th. Säure 17,2 Sauerstoff absorbiren. Diess weicht nur wenig von der wirklichen Zahl ab, welche 16,17 ist. Er sucht nachher die Menge Sauerstoff zu bestimmen, welche das metallische Arsenik absorbirt, um sich in arsenige Säure umzuwandeln, und findet auf 100 Metall 15,1 Sauerstoff, welches von der wirklichen Zahl 31,9 weit abweicht. Da er eine irrige Vorstellung von der Zusammensetzung der arsenigen Säure hatte, so leitete er nothwendiger Weise eine falsche Zusammensetzung für die Arseniksäure daraus ab. Zu einer von der Wahrheit so weit abweichenden Zahl gelangte er auf folgende Weise: Er wandelt ein gegebenes Gewicht von Arsenik in Arseniksäure und nachher in arseniksaures Bleioxyd um. Statt aber einen Schluss aus dem Gewicht des letztern zu ziehen, sucht er zuerst die Menge von Arseniksäure zu bestimmen, welche der Niederschlag enthalten musste, und geht dabei von der arseniksauren Magnesia aus, wodurch das ganze Resultat blossgestellt werden musste. Denn, um die Zusammensetzung dieses Salzes zu bestimmen, sättigt er eine Auflösung von Arseniksäure mit kohlensaurer

Digitized by Google

Magnesia, einem Salze, dessen Zusammensetzung nicht immer constant ist. Nachher bestimmt er die Menge der Arseniksäure selbst nach einer vorher entworfenen Dichtigkeitstabelle. Der grösste Fehler Richter's, ich muss sogar sagen der einzige, den er gemacht hat, durch den aber mehrere andere entstanden, besteht daher darin, dass er noch nicht gehörig den Unterschied würdigte, welcher zwischen einer directen und indirecten Methode besteht. Diess ist die wahre Quelle aller seiner Irrthümer. Sobald er einen directen Versuch anstellt, kommt er jedesmal der Wahrheit sehr nahe. Will er z. B. wissen, aus wie viel Sauerstoff und Kobalt das Oxyd dieses Metalles besteht, so bestimmt er diese Menge auf directem Wege und findet auf 100 Kobalt 26,5 Sauerstoff, was nicht viel von 27, der wirklichen Zahl, abweicht. Richter misstraut sich aber selbst. „Ich bin in den Manipulationen nicht sehr gewandt," sagt er Stück 9, vom Jahre 1798 in der Vorrede, „ich konnte niemals eine Analyse vollenden, ohne nach Beendigung aller Operationen etwas verloren zu haben, und ich unternehme, wenn es sich um stöchiometrische Bestimmungen handelt, keine Arbeit mit einer so geringen Menge wie 100 Gr., ich bedarf deren 500." Diess ist vielleicht der Grund, warum Richter grossen Werth auf die Dichtigkeitstabellen sowohl bei den Säuren als bei den Salzen legte. Auch verwandte er einen beträchtlichen Theil seiner Zeit auf ihre Entwerfung. Nach jeder Säure giebt er uns eine Tabelle, welche den Gehalt an Säure in einer Auflösung von verschiedenen Graden von Dichtigkeit angiebt. Er macht es eben so bei den gewöhnlichsten Salzen. Richter hat sich auch, und zu verschiedenen Malen, mit der Construction von Aräometern und Alkoholometern viel beschäftigt. Noch heut zu Tage bedient man sich häufig der von ihm erfundenen Instrumente.

Richter verdient nicht allein bei der Behandlung ganz allgemeiner Fragen unsere ganze Aufmerksamkeit, er zieht sie auch oft bei speciellen Fragen auf sich. Einige Beispiele reichen hin, um ihn gehörig würdigen zu lernen. Wir sahen, dass er die Untersuchungen Klaproth's über die Zusammensetzung der Strontiansalze bestätigte, „aber," sagt er, „meine Schlüsse sind nur richtig, wenn das Salz, dessen ich mich bediente, rein war." Dieses Salz hatte er durch Auflösung des

Digitized by Google

natürlichen kohlensauren Strontians bereitet. Es kam daher darauf an, zu wissen, ob es weder Kalk noch Baryt enthielt. Er fand, dass eine Strontianauflösung durch Zusetzen einer Auflösung von Kaliumeisencyanür nicht getrübt wird, während die geringste Menge von Kalk oder Baryt dadurch entdeckt werden kann. Dagegen unterscheidet der Kalk sich wiederum von dem Baryt durch die Löslichkeit seines schwefelsauren Salzes. Diese Arbeit ist gänzlich vergessen worden, erst zu unserer Zeit nahm ein sehr geschätzter Berliner Chemiker die Sache wieder vor und gab, auf neuere Arbeiten gestützt, ganz dieselbe Auflösung des Problems, die sein Landsmann Richter früher davon gegeben hatte *(Poggend. Ann. Bd. XLIV. S. 445)*.

Richter findet, dass es schwierig ist, sehr concentrirte Salpetersäure zu bereiten, weil durch die Hitze eine grosse Menge Salpetersäure zersetzt wird. Jetzt hilft man dem Uebelstande dadurch ab, dass man von der Schwefelsäure doppelt so viel anwendet, als erforderlich ist, um den Salpeter zu zersetzen. Richter schlägt ein anderes Mittel vor, das unsere ganze Aufmerksamkeit verdient. Er setzt dem Salpeter $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes von Mangansuperoxyd zu und die zur Zersetzung der beiden Substanzen erforderliche Menge von Schwefelsäure. Er findet, dass die Entwickelung von Sauerstoff bei der Destillation der Salpetersäure die Bildung der salpetrigen Säure hindert.

Zu Richter's Zeit wusste man schon, dass, wenn die Salze aus dem aufgelösten Zustande in Krystallform übergehen, Wärme frei wird. Dasselbe Phänomen findet statt, wenn sich Wasser in Eis umwandelt. Man hielt es daher für angemessen, die Analogie zwischen den beiden Phänomenen dadurch zu bezeichnen, dass man statt Krystallwasser, was bis zu damaliger Zeit gewöhnlich war, Krystallisationseis sagte. Richter untersucht nun, ob das in den Krystallen enthaltene Wasser sich als Eis darin befindet oder nicht. Diese interessante Frage löst er auf folgende Weise: Er löste 1440 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron ($\dot{Na}\ddot{S}+10\dot{H}$), dessen Temperatur 15,55° C. betrug, in 3405 Th. Wasser von 76,67° C. auf. Die erhaltene Auflösung zeigte eine Temperatur von 48,96°. Richter fand, indem er annahm, dass die Wärmecapacität der Elemente die nämliche bleibt, dass $\frac{1440\times 15{,}55+3405\times 76{,}67}{4845}$

= 58,4 als Temperatur der Flüssigkeit. Es fand daher eine Temperaturerniedrigung um 9,44° statt. Er nahm an, dass die spec. Wärme der Flüssigkeit 0,75 war und dass folglich die beobachtete Temperaturerniedrigung der gleich kam, welche durch Schmelzen von 457,4 Th. Eis von 0° veranlasst worden sein würde. Da er aber fand, dass die 1440 Th. des angewandten Salzes nicht 457 Th. erstarrtes Wasser, sondern 803 enthielten, so schloss er daraus, dass dieses Wasser nicht so viel Wärme verloren hatte, als das Wasser nothwendiger Weise beim Gefrieren verlieren musste, und dass es folglich nicht richtig sei, Krystallisationseis zu sagen.

Ungeachtet der Tiefe seiner Ansichten war Richter doch oft die Zielscheibe von ungerechten Kritiken. Seine Erwiederungen waren immer nicht allein gemessen, sondern meistentheils selbst so ruhig, als ob er eine nicht bestrittene Sache erörterte. „Ich ertrage es, ohne mich beleidigt zu fühlen," sagt er, „wenn M*** mir einen solchen Vorwurf macht. Ich glaube nur, dass der Ton der Ironie nicht zu dem Zwecke passt, den sich die Kritik vorsetzen soll und der darin besteht, zu überzeugen." Ausserdem ist es nicht Jedermanns Sache, einem Verfasser Schritt für Schritt zu folgen, um ihn mit Sachkenntniss zu beurtheilen, denn dazu reicht es nicht hin, ein Werk zu durchblättern. Richter beklagt sich mehrmals in seinen Vorreden darüber, dass er nicht mit Aufmerksamkeit gelesen werde. Um eine Vorstellung von der Art zu haben, wie man seine Ansichten behandelte, will ich einen andern Kritiker (Fries) anführen, der es z. B. unmöglich fand, zu erklären, warum die Elemente in ihren Neutralitätsverhältnissen einem festen Gesetze folgen sollten. Darauf antwortet ihm Richter, dass die Natur sehr arm sein würde, wenn sie sich auf das beschränkt hätte, was für ihn und seine Kritik verständlich wäre.

Ein anderer Kritiker verlangte mit mehr Grund von ihm, dass er einen kurzen Inbegriff seiner Lehre geben möge, welcher Jedermann zugänglich wäre. Nur die Fähigkeit ging Richter ab, seine Gedanken mit Klarheit auszudrücken. Hätten ihn die Umstände der strengen Leitung der französischen Sprache unterworfen, hätte er seine Logik, wie Lavoisier, aus Condillac's Schule geschöpft, so würden die von ihm aufgestell-

Digitized by Google

ten Wahrheiten sich leichter verbreitet haben und er hätte dieselben Resultate mit weniger Arbeit hervorgebracht.

Die wissenschaftlichen Arbeiten theilen sich in zwei ganz verschiedene Kategorien. Die einen eröffnen durch die Neuheit und Allgemeinheit ihrer Resultate den Untersuchungen ein neues Feld und verbreiten grosse Wahrheiten, welche die Generation, unter deren Augen sie entstehen, in Erstaunen setzen. Diese Arbeiten machen in der Geschichte der Entwickelung des menschlichen Verstandes Epoche und die Menschen zeigen sich gegen diese Wohlthat fast nie undankbar. Andere, zuweilen eben so mühsame Arbeiten wie die vorigen sind nur ein Tribut unserer Liebe zur Wissenschaft und sprechen nur ein Recht auf die Achtung unserer Zeitgenossen an. Diese Arbeiten verfolgen und verbreiten bereits bekannte Ansichten. Diese verschaffen uns Achtung, so lange wir leben, man gewährt uns für dieselben eine gewisse Ehrerbietung; aber man irre sich nicht, es ist nur die Huldigung, welche die Höflichkeit in unserer Anwesenheit auferlegt, denn nach uns braucht nur eine Generation unserm Grabe vorbeizugehen, um diese Ansprüche in Vergessenheit zu bringen. Man führt die Thatsachen an und vergisst die Entdecker derselben.

Richter's Arbeiten gehören, wie wir gesehen haben, diesen beiden verschiedenen Classen an, und wenn es wahr ist, dass wenig Worte hinreichend sein müssen, um das ganze Leben eines berühmten Mannes damit zu bezeichnen, so ist der ganze Inhalt von dem Leben Richter's in den Worten (aus dem Buche der Weisheit Cap. 11, V. 22) enthalten, die er seinen Werken über die chemischen Proportionen vorsetzte:

Gott hat Alles nach Gewicht, Zahl und Maass gemacht.

Digitized by Google

LIX.

Ueber die von den Seepflanzen entwickelten Gase.

Von

AIMÉ, Prof. der Physik in Algier.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Août 1841. p. 535.*)

Da ich oft Gelegenheit hatte, die im Meere wachsenden Pflanzen zu beobachten, so bemerkte ich, dass sie gewöhnlich mit einer grossen Menge von Blasen bedeckt sind. Dieses Phänomen ist um so sichtbarer, je ruhiger das Wasser ist. An gewissen Orten entwickeln sich diese Blasen in so reichlicher Menge, dass sich auf der Oberfläche des Wassers eine Art Schaum bildet, ähnlich dem, welchen man in den Morästen des süssen Wassers antrifft. Ich glaubte anfangs, dass das erzeugte Gas dem Sumpfgase analog sei; da mir aber die Analyse eine ganz andere Zusammensetzung als die erwartete angezeigt hatte, so glaubte ich, dass eine interessante Thatsache hierbei zu entdecken sei, und hier folgt die Untersuchung derselben.

Die Entwickelung von Blasen scheint in allen Zeitpuncten des Jahres stattzufinden, denn ich habe sie im Winter und im Sommer beobachtet. Sie hängt einzig und allein vom Lichte ab. Daher ist es beim Aufgange der Sonne schwierig, Gas genug zu sammeln, um eine Analyse damit anzustellen, während gegen Abend, wenn während des Tages der Himmel unbewölkt war, die Zahl der Blasen beträchtlich ist. Um mich zu überzeugen, dass das Licht allein zu ihrer Bildung beitrug, brachte ich in ein grosses, mit Seewasser angefülltes Gefäss, welches ich oft erneuerte, mehrere Pflanzen mit ihren Wurzeln, und bemerkte, dass, wenn sie nur einige Minuten einem lebhaften Lichte ausgesetzt wurden, sogleich auf der Oberfläche der Blätter sich Blasen bildeten und dass sie bei einem hinreichend langen Aufenthalte im Dunkeln verschwanden. Diese Pflanzen wurden 2 Monate lang in lebendem Zustande erhalten und zeigten beständig dieselben Charaktere. Um die Beobachtung noch schlagender zu machen, war ich mehrere Tage nach einander damit beschäftigt, einige Büschel von Pflanzen an der Seeküste zu untersuchen. Nach dem Untergange der Sonne nahm ich alle anhängenden Blasen ab, indem ich die Blätter gehörig

Digitized by Google

schüttelte, und den folgenden Morgen beobachtete ich sie von Neuem. Ich bemerkte auf diese Weise, dass sich während der Nacht nicht merklich Gas erzeugte, oder dass das, welches sich gebildet hatte, sich sogleich im Wasser auflöste, während, sobald die Lichtstrahlen etwas lebhaft auf die Pflanzen fielen, sich Gasblasen entwickelten.

Alle von mir untersuchten Varietäten von Pflanzen bedekken sich auf ihrer Oberfläche mit Blasen. Mehrere aber haben ausserdem die Eigenschaft, dergleichen auch in ihrem innern Theile zu bilden. Diess sind im Allgemeinen die Pflanzen mit weichen Blättern, wie z. B. die Ulven, die Conferven u. s. w.

Ich habe auch die inneren Blasen beobachtet und bemerkt, dass das Licht ihr Volumen vergrössert, und zwar oft so sehr, dass dadurch ein Riss im Blatte, worin sie sich befanden, entstand, und dass sie im Dunkeln beträchtlich abnehmen, ohne dass sie jedoch gänzlich verschwinden.

Bei der Analyse des gebildeten Gases fand ich hinsichtlich der äusseren und der inneren Gasblasen, so wie hinsichtlich des am Morgen und des am Abend gesammelten Gases verschiedene Resultate.

Gas der inneren Blasen, gesammelt am Morgen vor Aufgang der Sonne:

17 Sauerstoff, 83 Stickstoff.

Gas der inneren Blasen, gesammelt vor Untergang der Sonne:

36 Sauerstoff, 64 Stickstoff.

Gas der äusseren Blasen, gesammelt am Morgen vor Aufgang der Sonne:

21 Sauerstoff, 79 Stickstoff.

Gas der äusseren Blasen, gesammelt bei Sonnenlicht um 10 Uhr des Morgens:

55 Sauerstoff, 45 Stickstoff.

Das letztere Gas entwickelt sich und bildet den Schaum auf der Oberfläche des Wassers, wenn es nicht bewegt ist. Es erzeugt sich in so grosser Menge, dass ich oft durch Schütteln der Seepflanzen, welche sich auf 5 — 6 Quadratfuss horizontaler Fläche befanden, ein Litre sammeln konnte.

Nach Betrachtung der erhaltenen Zahlen ist es einleuchtend, dass die erhaltenen Resultate der Analyse von der Stunde,

Digitized by Google

wo das Gas gesammelt wird, von dem Zustande des Wetters, der Jahreszeit und wahrscheinlich auch von der Breite, worunter der Ort liegt, abhängen. Meine Analysen wurden in Afrika, zu Algier, in den heissesten Monaten des Jahres, Juli und August, angestellt.

Da das Seewasser, wie das süsse Wasser, die Eigenschaft besitzt, die Kohlensäure aufzulösen, so glaubte ich, dass dieses Gas seine Rolle beim Einathmen und Ausathmen der Pflanzen spielen, aber wegen der auflösenden Eigenschaft des Wassers der Analyse entgehen müsse.

Ich brachte frische Seepflanzen mit ihren Wurzeln in Seewasser, das in einer gehörig verschlossenen Flasche enthalten war. Nachdem ich dieselbe 12 Stunden lang in den Schatten gestellt hatte, bemerkte ich, dass die Luft der Flasche eine beträchtliche Menge von Kohlensäure enthielt. Ich stellte den umgekehrten Versuch an. Ich stellte den Kohlensäure enthaltenden Apparat in das Sonnenlicht. Die Entwickelung der Gasblasen nahm bedeutend zu und ein Theil der Kohlensäure wandelte sich in Sauerstoff um.

Um zu sehen, ob die inneren und äusseren Blasen von den im Wasser enthaltenen Gasen oder von den der Pflanzen herrührten, brachte ich ein Ulvenblatt, welches eine innere Blase enthielt, in eine Flasche mit ausgekochtem Seewasser, nachdem ich dieses Blatt in Wasser gehörig gewaschen hatte, das nach dem Sieden wieder erkaltet war. Nachdem die Flasche sorgfältig verschlossen worden war, wurde sie mehrere Stunden dem zerstreuten Lichte ausgesetzt. Es bildeten sich am äussern Theile des Blattes keine Blasen, aber die innere Blase nahm sehr zu und wurde $2\frac{1}{2}$ mal so gross, als sie vor dem Versuche war. Die Flasche wurde hierauf 12 Stunden lang in das Dunkle gebracht, und die Blase reducirte sich fast auf die Hälfte ihrer anfänglichen Länge.

Derselbe Versuch wurde mit anderen Blättern wiederholt und es konnten auswendig Blasen gesammelt werden. Sollte es aber gelingen, so musste es bei den Strahlen des directen Sonnenlichtes geschehen, denn wenn die Entwickelung nicht mit Schnelligkeit vor sich geht, so absorbirt das Wasser, dem die Luft entzogen ist, das Gas, sowie es sich bildet, und die Blasen sind unsichtbar.

Digitized by Google

Es muss noch bemerkt werden, dass bei den vorigen Versuchen die Temperatur berücksichtigt wurde und dass dem Wasser sowohl im Schatten als am Sonnenlichte derselbe Wärmegrad ertheilt wurde.

LX.

Ueber das Uran.

Von

EUGEN PÉLIGOT.

(Journ. de Pharm. Sept. 1841. p. 525.)

Die Chemiker, welche die Eigenschaften des Urans kennen lehrten, nahmen an, dass die Bereitung des freien Metalles keine Schwierigkeiten darbiete. Sie gaben in der That mehrere Verfahrungsarten an, um dieselbe auszuführen. Buchholz erhielt durch Behandlung des Uranoxyds mit Kohle dieses Metall in Gestalt einer grauen Masse, welche einen schwachen Metallglanz besass. Durch Reduciren desselben Oxyds durch Wasserstoff bei einer gelinden Wärme bleibt nach Arfwedson ein braunes Pulver zurück, welches sich an der Luft unter Glühen oxydirt. Derselbe Chemiker suchte, um darzuthun, dass dieses Pulver wirklich aus metallischem Uran bestehe, denselben Körper zu erhalten, dadurch, dass er eine sauerstofffreie Verbindung, das Doppelchlorür von Uran und Kalium, mit Wasserstoff behandelte. Das auf diese Weise reducirte Metall zeigt sich nach Auflösung des Chlorkaliums durch Wasser in Gestalt von regelmässigen Octaëdern, welche ein dem Stahl oder dem Eisenglanz vergleichbares metallisches Aussehen besitzen. Endlich hat Berzelius durch Erhitzen des neutralen oxalsauren Uranoxyds in verschlossenem Gefässe dieses Metall gleichfalls im freien Zustande erhalten. Der schwedische Chemiker betrachtet das Uran als eins der am leichtesten zu bereitenden Metalle.

Die Versuche, welche ich anführen will, führen auf eine ganz verschiedene Folgerung. In der That geht aus meinen Beobachtungen hervor: 1) dass das Uran kein einfacher Körper, kein Element ist, wie man bis jetzt angenommen hat. Die-

Digitized by Google

ses vermeintliche Metall enthält wirklich eine starke Menge von Sauerstoff.

2) Dass das Radical des Urans, das wirkliche Metall, das ich im freien Zustande erhalten habe, Charaktere zeigt, die sehr verschieden von denen des jetzigen metallischen Urans sind.

3) Dass die binäre Verbindung, welche man als metallisches Uran ansieht, ein sehr bestimmter Körper ist und in den meisten Verbindungen, die sie bildet, die Rolle eines einfachen Körpers, eines gewöhnlichen Metalles, spielt.

Mit einem Worte, wenn meine Versuche genau sind, so ist das Uran ein zusammengesetztes Metall.

Die Neuheit dieser Behauptung legt mir die Pflicht auf, sie mit allen Beweisen zu unterstützen, welche sowohl die von mir beobachteten Thatsachen, als auch diejenigen geben, welche aus den vor den meinigen vorhergehenden Untersuchungen entspringen.

Die Einwirkung des Chlors auf das Uran und seine Oxyde ist der Ausgangspunct des neuen Weges gewesen, den ich eingeschlagen habe.

Wenn man einen Strom von trocknem Chlor auf diesen der Rothglühhitze unterworfenen Körper leitet, so bildet sich eine gelbe, sehr schmelzbare, in Wasser sehr lösliche Verbindung, die mit dieser Flüssigkeit eine Auflösung giebt, welche alle Reactionen der durch das Uranoxyd gegebenen, völlig bekannten gelben Salze zeigt. Aber die Einwirkung des Chlors ist niemals vollständig. Wie lange man auch Chlor zutreten lässt, so bleibt immer eine gewisse Menge nicht angegriffener Substanz zurück.

Da ich anfangs überzeugt war, dass diese unvollkommene Reaction besonders dem Mangel an Berührung beigelegt werden müsste, der aus der Schmelzbarkeit des sich bildenden Productes selbst entsteht, welches die von ihm eingehüllten Theilchen der weitern Wirkung des Chlors entzieht, so versuchte ich diese Reaction auf das durch Kohle zertheilte Uranoxyd. Ich war alsdann ganz erstaunt, an der Stelle des gelben Chlorürs eine flüchtige Verbindung zu erhalten, welche beim Sublimiren in schönen regelmässigen Octaëdern von sehr dunkelgrüner Farbe krystallisirt, die eine Art von Metallglanz besitzen. Dieses Chlorür hat eine äusserst starke Verwandtschaft zum Wasser, wel-

Digitized by Google

ches es offenbar zersetzt. Es giebt mit dieser Flüssigkeit eine dunkelgrüne Auflösung, welche verschiedene Reactionen zeigt, die man den Salzen des Uranoxyduls beimisst. Diese Reactionen stehen folglich in völligem Widerspruche mit den bei der Bildung dieses Chlorürs vorkommenden Umständen selbst.

Die Analyse dieser Verbindung zeigte mir eine Eigenthümlichkeit, welche über die wirkliche Natur des Urans Licht verbreitete.

Wenn man eine bestimmte Menge davon mit Wasser behandelt und Ammoniak im Ueberschusse in die Auflösung bringt, so erhält man den braunen Niederschlag, den man als Uranoxydulhydrat betrachtet. Nachdem dieses Oxyd mit Salpetersäure behandelt und darauf stark geglüht worden ist, kann man das wirkliche Gewicht des Urans nach der Menge von Sauerstoff berechnen, den es unter dem Einflusse des Wasserstoffes verliert.

Die Bestimmung des Chlors dieser Verbindung bietet keine Schwierigkeit dar und geschieht, wie gewöhnlich, als Chlorsilber.

Berechnet man die Zusammensetzung dieses Körpers nach den von allen Chemikern angenommenen Zahlen, so findet man, dass 100 Th. 37 Th. Chlor und 73 Th. Uranoxydul geben, welche ungefähr 71 Th. metallisches Uran darstellen. Mit anderen Worten, man findet, dass 100 Th. dieses Körpers 108 Th. dieser Bestandtheile geben, wenn diese Elemente nach den bekannten Verfahrungsarten von einander abgeschieden werden.

Bei diesem unmöglichen Resultate und nachdem ich, wie man sich wohl denken kann, die Richtigkeit und Beständigkeit der eben angeführten Zahlen durch mehrmals wiederholte Analysen bestätigt hatte, musste ich annehmen, dass das Wasser bei seiner Reaction auf das grüne Uranchlorür dergestalt zersetzt werde, dass es seinem metallischen Radicale eine bestimmte Menge Sauerstoff abtritt, den die reducirenden Körper, der Wasserstoff und der Kohlenstoff, ihm nicht entziehen konnten. Ich musste als eine Folge davon annehmen, dass dieser Sauerstoff in dem jetzigen Uran, welches bekanntlich entweder durch Wasserstoff oder durch Kohle erhalten wird, nothwendiger Weise existirt.

Der Versuch, den ich anführen will, beweist, wie sehr diese Hypothese gegründet ist.

Es wurde Uranoxydul durch starkes Glühen des vollkom-

Digitized by Google

men reinen salpetersauren Uranoxyduls bereitet. Nachdem das Oxydul innig mit der Hälfte seines Gewichtes geglühten Kienrusses gemengt worden war, wurde das Gemenge zuerst einer hohen Temperatur ausgesetzt, nachher einem lange Zeit fortgesetzten Strome von Wasserstoffgas. Da das Uranoxyd durch das Glühen mit der Kohle schon den ganzen Sauerstoff verloren hatte, den ihm der Wasserstoff entzogen haben würde, so entwickelte sich kein Wasser. Es waren daher in doppelter Hinsicht die günstigsten Umstände herbeigeführt, um das Chlor auf ein Gemenge von metallischem Uran und Kohle reagiren zu lassen. Nun entstand aber bei der Einwirkung des trocknen und reinen Chlors in derselben Röhre, welche zur Behandlung des Metalles und der Kohle mit Wasserstoff gedient hatte, eine reichliche und vollständige Sublimation von krystallisirtem grünem Chlorür, während die gesammelten Gase ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd waren. Der Sauerstoff dieser Körper rührte daher offenbar von dem jetzt als einfacher Körper betrachteten Uran her.

Da ferner kein directer Versuch die Identität des pulverigen und glanzlosen Urans, welches man durch Kohle oder Wasserstoff erhält, mit dem krystallisirten, glänzende Flächen zeigenden Körper beweist, welcher aus der Zersetzung des Doppelchlorürs von Uran und Kalium durch Wasserstoff entsteht, so unterwarf ich der Einwirkung des Chlors ein Gemenge von Kohle und nach diesem letztern Verfahren erhaltenem Uran. Die Resultate waren dieselben. Das grüne Chlorür bildete sich zugleich mit dem Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Es geht daher aus diesen Versuchen klar hervor, dass das jetzige metallische Uran Sauerstoff enthält. Es ist ein Oxyd von der Natur der Oxyde von Aluminium, Magnesium u. s. w., die, wie dieses, durch die blosse Einwirkung des Wasserstoffes, der Kohle und des Chlors sich nicht zersetzen lassen, während die gleichzeitige Einwirkung dieser beiden letzten Körper die Abscheidung des metallischen Radicals bewirkt, welches von dem Sauerstoffe, dessen sich die Kohle bemächtigt, an das Chlor übertritt.

Ist diese Thatsache einmal festgestellt, so ist es leicht, indem man die jetzt bekannten Eigenschaften des als einfacher Körper betrachteten Urans erwägt, zu beweisen, dass seine phy-

Digitized by Google

sikalischen und chemischen Eigenschaften fast gar nicht die eines wirklichen Metalles waren. Der Metallglanz, den es zuweilen besitzt, ist vielmehr der eines Oxyds als eines Metalles, denn sein Pulver ist glanzlos wie das aller Oxyde. Obwohl es zahlreiche Salze besitzt, die alle Charaktere von wirklichen Metallsalzen besitzen, so scheidet doch kein Metall es aus seinen Auflösungen ab. Seine spec. Wärme steht nicht im Einklange mit seinem Atomgewicht. Sein Atomgewicht, das grösste unter allen bekannten Körpern, wird durchaus nicht durch die Gesammtheit seiner Charaktere gerechtfertigt. Beim Zusammenbringen mit den Metallen bildet es keine Legirungen. Vom Chlor wird es nur unvollkommen angegriffen. Schwefel reagirt nicht direct auf dasselbe, während nach H. Rose das Schwefeluran sich durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf das Uranoxyd bildet. Die Bildung des Schwefelurans unter diesen Umständen würde, wenn es nöthig sein sollte, einen fernern Beweis dafür abgeben, dass das Uran eine oxydirte Verbindung ist.

Diese Anomalien, welche das Uran zeigt, würden der Aufmerksamkeit keines Chemikers entgangen sein. Sie sind es, die mich mit Eifer die Gelegenheit haben ergreifen lassen, diese Körper zu studiren. Sie sind es, welche neulich Berzelius veranlasst haben, Kalium über Uran zu leiten. Dieser Versuch hat bekanntlich nur ein negatives Resultat gegeben.

Das Uran aber, wenn es als Oxyd betrachtet wird, unterscheidet sich von allen anderen Oxyden durch die ausserordentlich merkwürdige Eigenschaft, sich mit mehreren Metalloïden wie ein einfacher Körper zu verbinden. Ferner bildet es, indem es sich mit dem Sauerstoffe verbindet, ein Oxyd, welches die Rolle einer Basis spielt und Salze bildet, welche, wie ich weiter unten zeigen werde, den Salzen entsprechen, die von den Oxyden gebildet werden, welche 1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Metall enthalten. Das metallische Radical des jetzigen Urans, verbunden mit der Sauerstoffmenge, die es unter dem Einflusse des Kohlenstoffes und Wasserstoffes behält, vertritt daher die Stelle eines einfachen Körpers. Daher mache ich den Vorschlag, diesem zusammengesetzten Radicale den Namen *Uran* zu lassen, indem ich von nun an mit dem Namen *Uranium* den wirklich einfachen oder wenigstens unzersetzbaren Körper be-

Digitized by Google

nenne, welcher in Verbindung mit dem Chlor das grüne Chlorür und in Verbindung mit dem Sauerstoffe das Uran bildet.

Ich werde in dieser Abhandlung fernerhin diese beiden Namen mit den angegebenen Bedeutungen gebrauchen.

Nachdem das Uran als ein zusammengesetzter Körper erkannt worden war, suchte ich sein metallisches Radical abzuscheiden, und wenn die zur Zersetzung des Urans durch andere Metalle angestellten Versuche fruchtlos gewesen sind, so war es mir möglich, das Uranium durch Zersetzung seines grünen Chlorürs durch Kalium zu bereiten. Bekanntlich erhält man vermittelst dieses letztern Metalles und der Chlorüre Metalle, welche man durch andere Verfahrungsarten durchaus nicht abscheiden kann.

Es wurden daher in einem kleinen Platintiegel ungefähr 2 Theile Chloruranium und ein Theil Kalium erhitzt. Die Verwandtschaft des Chloruraniums zum Wasser und die des Kaliums zum Sauerstoffe machen es erforderlich, dass der Versuch mit Schnelligkeit geschieht. Da die Einwirkung sehr lebhaft sein musste, so wurden der Tiegel und sein Deckel durch Metalldrähte zuvor verbunden.

Unter dem Einflusse einer ziemlich geringen, durch eine Weingeistlampe entwickelten Hitze wird die Reaction bewirkt. Sie findet mit einer solchen Intensität statt, dass der Tiegel ganz glühend wird, so dass ein Theil der Producte durch die sich dabei entwickelnde sehr hohe Temperatur verflüchtigt werden kann. Um daher bei der Arbeit sicher vor den Dämpfen des brennenden Kaliums zu sein, ist es angemessen, den kleinen Platintiegel in einen andern grössern Tiegel zu stellen. Ausserdem ist es zweckmässig, die Lampe in dem Augenblicke wegzunehmen, wo die Reaction sich zu äussern beginnt, nur dass nachher eine starke Hitze angewandt werden muss, um sowohl den Ueberschuss von Kalium zu verflüchtigen, als auch, um dem gebildeten Uranium eine grössere Cohäsion zu ertheilen.

Indem man die Producte dieser Reaction mit kaltem Wasser behandelt, löst man das Chlorkalium auf und erhält das Uranium.

Das auf diese Weise bereitete Metall ist zum Theil als schwarzes Pulver, theils in zusammengeballtem Zustande vorhanden. Wenn man die den Wänden des Platintiegels anhän-

Digitized by Google

genden Portionen mit einiger Sorgfalt losmacht, erhält man Platten oder Drähte, die ein metallisches Aussehen besitzen, welches sich mit dem des Silbers vergleichen lässt. Diese können gefeilt werden und scheinen eine gewisse Hämmerbarkeit zu besitzen. Offenbar haben die Metalltheile während der Reaction eine beginnende Schmelzung erlitten.

Das Uranium ist sehr verbrennlich. Im trocknen Zustande verbrennt es beim Zutritte der Luft mit einem lebhaften Glanze. Unterwirft man ein einige Stückchen enthaltendes Papier der Wirkung der Wärme, so brennen sie mit einem weissen, sehr glänzenden Lichte, ehe das Papier sich entzündet. Wenn man in der Nähe einer Kerzenflamme ein trocknes Filter schüttelt, auf welchem man Uranium gesammelt hat, so erscheinen die abspringenden leichten Theilchen wie glänzende Funken in der die Flamme umgebenden erhitzten Atmosphäre.

Ich glaube nicht, dass dieses Metall das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, denn es scheint sich ziemlich lange in der Luft zu erhalten, ohne eine sehr merkliche Veränderung zu erleiden. Wenn man jedoch Wasser auf das Product der Reaction des Kaliums auf das Chloruranium giesst, so erfolgt eine ziemlich reichliche Entwickelung von Wasserstoff, die man, wie ich glaube, der Zersetzung einer Legirung von Kalium und Uranium beimessen muss.

Das Uranium löst sich in den mit Wasser verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Die Auflösungen sind grün und zeigen die Charaktere, welche bis jetzt den Uranoxydulsalzen beigelegt wurden.

Es verbindet sich mit Chlor unter bedeutender Entwickelung von Licht und Wärme, indem es das grüne Chlorür bildet.

Es verbindet sich auch mit dem Schwefel, und zwar direct, bei der Temperatur des Siedens dieses letztern Körpers. Die Reaction findet unter Lichtentwickelung statt.

Man sieht aus dieser kurzen Angabe, dass die Eigenschaften des Uraniums sehr verschieden von denen des Urans sind.

Das Uran ist in der That nicht schmelzbar. Als krystallinische Flitter ist es grauschwarz und sehr brüchig. Das seine höhere Oxydirung begleitende Licht ist kaum sichtbar. Es lässt sich durch verdünnte Säuren nicht angreifen. Es verbindet sich nur schwer mit dem Chlor, um eine gelbe Verbindung zu

Digitized by Google

erzeugen. Endlich ist der Schwefel bei allen Temperaturen ganz ohne Wirkung auf dasselbe.

Das Atomgewicht des Uraniums lässt sich leicht aus der Analyse des grünen Chlorürs ableiten. Es stimmt ziemlich mit dem des Urans zusammen, welches ich aus den Salzverbindungen des Uranoxyds abgeleitet habe.

Wenn man dieses Chlorür als aus 2 Atomen oder 1 Aeq. Chlor und 1 At. Uranium bestehend betrachtet, so hat man nach der Bestimmung des Chlors:

Cl_2	= 442,6	37,1
U	= 750,0	62,9
	1192,6	100,0.

Das Atomgewicht des Uraniums würde daher 750 betragen.

Das grüne Chloruranium entspricht dem Uraniumoxyd, welches das Uran ist. Beim Zersetzen durch Wasser wandelt es sich in Chlorwasserstoffsäure und Uran um. Nach folgender Gleichung

$$Cl_2 U + H_2 O = Cl_2 H_2 + U O$$

müssen 100 Th. grünes Chlorür 71,4 Uran und 37,0 Chlor, d. h. 108,4 aus diesem Chlorür gezogene Producte bilden, und 111,5, wenn das dadurch erhaltene Uran durch Salpetersäure oxydirt und nach einem starken Glühen als Oxydul bestimmt wird.

Die Analysen, welche ich mit diesem grünen Chlorür angestellt habe, gaben beständig diese Zahlen mit einer ziemlich bedeutenden Annäherung.

2 At. Uranium, mit 2 At. Sauerstoff verbunden, stellen 1 Aeq. Uran dar.

Dieses Aequivalent, so wie ich es nach den Analysen des essigsauren und des salpetersauren Urans angenommen habe, die ich der Academie vor einigen Monaten mittheilte und auf die ich bald zurückkommen werde, wird zum Wenigsten auf eine annähernde Weise durch die Zahl 1700 dargestellt. Nämlich:

U_2	= 750×2	1500
O_2	= 100×2	200
		1700.

100 Th. Uranium sind folglich mit 13,3 Sauerstoff verbunden, um Uran zu bilden.

Das Uran verbindet sich ebenfalls mit dem Sauerstoffe in mehreren Verhältnissen. Man nimmt an, dass dieser Körper

Digitized by Google

2 Oxyde bildet. Ich glaube, beweisen zu können, dass das Uranium mit dem Sauerstoffe zum Wenigsten fünf Verbindungen bildet.

Die Existenz eines Uraniumoxydchlorürs, die der Doppelverbindungen, die es mit dem Chlorkalium und Chlorammonium bildet, die Zusammensetzung der einfachen Salze und Doppelsalze, in denen das Uranoxyd die aus 1 Aeq. Metall und 1 Aeq. Sauerstoff gebildeten Basen ersetzt, nöthigen gebieterisch, dieses Uraniumoxyd als die Stelle eines einfachen Körpers in allen diesen Salzverbindungen einnehmend zu betrachten.

Um zu zeigen, wie sehr diese Art, die Rolle, welche das Uran spielt, zu betrachten, nothwendig ist, wird es vielleicht hinreichen, hier die Formeln mehrerer Uransalze, welche ich analysirte, aufzustellen. Die Erörterung dieser Formeln, so wie die Bereitung und die Eigenschaften dieser Körper werden ihre Stelle in meinen folgenden Untersuchungen über das Uran finden.

Essigsaures Uranoxydul	$C_4H_6O_3,(U_2O_2)O,2H_2O$,
salpetersaures Uranoxydul	$N_2O_5,(U_2O_2)O,6H_2O$,
schwefelsaures Uranoxydulkali	$SO_3KO,SO_3(U_2O_2)O,2H_2O$,
Uranit von Autun	$Ph_2O_5,2(U_2O_2)O,CaO,8H_2O$,
Doppelchlorür von Uran u. Kalium	$Cl_2K,Cl_2(U_2O_2),2H_2O$,
Doppelchlorür v. Uran u. Ammonium	$Cl_2N_2H_6,Cl_2(U_2O_2),2H_2O$.

Man sieht, dass, wenn man die Uransalze als aus einem gewöhnlichen Sesquioxyd bestehend betrachten wollte, die Salze, welche ihren Eigenschaften zufolge offenbar neutral sind, wie z. B. das essigsaure und das salpetersaure Uranoxydul, basische Salze würden. Das neutrale schwefelsaure Kali würde in dem Doppelsalze mit einem basischen schwefelsauren Uranoxyd verbunden sein. Der Uranit von Autun, dessen Zusammensetzung nunmehr so einfach wird, wenn man die Rolle des Urans als die eines zusammengesetzten Radicals annimmt, da diese Zusammensetzung der des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons entspricht, würde nach der andern Hypothese die möglichst grösste Anomalie in seiner Zusammensetzung zeigen. Endlich würden die Doppelchlorüre ein Oxychlorür in Verbindung mit den gewöhnlichen metallischen Chlorüren zeigen. Kurz, diese verschiedenen Salze würden die unwahrscheinlichsten, ich möchte fast sagen die unmöglichsten, Zusammensetzungen, die man sich nur denken kann, in sich vereinigen.

Digitized by Google

Ohne daher selbst auf dieser Thatsache zu bestehen, die jedoch bei dieser Erörterung nicht ohne Werth ist, dass nämlich das Uran, ein zusammengesetzter Körper, bis jetzt als ein einfacher Körper betrachtet wurde, glaube ich, dass dieses Metalloxyd von nun an in die Classe der zusammengesetzten Radicale gestellt werden muss, wie z. B. das Cyan, Ammonium und Stickstoffoxyd. Es bietet das erste Beispiel von einem oxydirten Metalle dar, welches die Rolle eines Radicals spielt. Weitere Beobachtungen werden ohne Zweifel beweisen, dass andere Oxyde ihm an die Seite gestellt werden können.

LXI.

Atomgewicht des Kohlenstoffes, bestimmt aus den Versuchen von Dumas und Stass, Erdmann und Marchand, durch die Methode der kleinsten Quadrate.

Von

ROEBER.

Die aus den Untersuchungen von Dumas und Stass hervorgehende Nothwendigkeit, die Atomgewichte sämmtlicher Stoffe mit der äussersten Schärfe zu revidiren, so wie die Gelegenheit, welche bei der detaillirten Mittheilung der Resultate dieser und der gleichartigen, von Marchand und Erdmann angestellten Untersuchungen sich darbietet, die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate in solchen Fällen zu zeigen, gestattet wohl eine ausführlichere Mittheilung dieser Rechnungen, wobei ich versuchen werde, die Darstellung so einzurichten, dass das Verfahren auch ohne nähere Kenntniss der Gründe deutlich erkannt werden kann.

Sehen wir die in Bd. XXIII. dieses Journ. S. 168 u. f. jedesmal besonders zusammengestellten Versuche als eben so viele verschiedene Arten von Beobachtungen an, so haben wir für das Atomgewicht des Kohlenstoffes nach der ersten Beobachtungsart durch Verbrennung der Diamanten von Marchand und Erdmann:

75,19; 74,84; 75,10; 74,98; 75,03.

Wenn die Beobachtungswerthe, wie in dem vorliegenden

Digitized by Google

Falle, durch dasselbe Verfahren, oder überhaupt auf solche Weise erhalten sind, dass keiner den Vorzug vor dem andern verdient, so ist der wahrscheinlichste Werth der beobachteten Grösse immer das arithmetische Mittel der gegebenen Beobachtungswerthe. Addiren wir daher die gegebenen Werthe und dividiren die Summe durch die Anzahl derselben, nämlich durch 5, so erhalten wir für den wahrscheinlichsten Werth des Atomgewichtes nach diesen Beobachtungen:

75,028.

Nicht minder wichtig als die Bestimmung des wahrscheinlichsten Werthes der gesuchten Grösse ist aber die Bestimmung der Güte der Beobachtungsart und derjenigen Grenzen, innerhalb welcher der wahre Werth der gesuchten Grösse von dem gefundenen wahrscheinlichsten Werth mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abweicht.

Die Güte einer Beobachtungsart wird bestimmt durch den wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen, d. h. durch den Fehler, welcher bei den einzelnen Beobachtungen, falls dieselben in hinreichender Anzahl vorhanden sind, eben so oft überschritten als nicht erreicht wird. Man findet denselben dadurch, *dass man das arithmetische Mittel von den einzelnen Beobachtungswerthen subtrahirt, die erhaltenen positiven und negativen Fehler*, deren Summe Null sein muss, *quadrirt, die Summe der Quadrate durch die um Eins verminderte Zahl der Beobachtungen dividirt und die Quadratwurzel dieses Quotienten mit 0,674489 multiplicirt.*

Die Fehler der einzelnen Beobachtungen sind in dem vorliegenden Falle:

$$\begin{aligned} 75{,}19 - 75{,}028 &= +0{,}162 \\ 74{,}84 - 75{,}028 &= -0{,}188 \\ 75{,}10 - 75{,}028 &= +0{,}072 \\ 74{,}98 - 75{,}028 &= -0{,}048 \\ 75{,}03 - 75{,}028 &= +0{,}002. \end{aligned}$$

Die Quadrate derselben:

0,026244
0,035344
0,005184
0,002304
0,000004

also ist die Summe der Fehlerquadrate 0,069080.

Digitized by Google

Diese Summe, durch die Zahl der Beobachtungen weniger *Eins*, also durch 4 dividirt und aus dem Quotienten die Quadratwurzel gezogen, giebt diejenige Grösse, welche der *mittlere Fehler* genannt und gewöhnlich durch E_2 bezeichnet wird. Hiernach ist

$$E_2 = \sqrt{\frac{0{,}069080}{4}} = \sqrt{0{,}017270} = 0{,}1314.$$

Aus diesem mittlern Fehler findet man nun durch Multiplication mit 0,674489 den *wahrscheinlichen Fehler* der einzelnen Beobachtungen, welcher mit r bezeichnet wird. Nehmen wir nur die 4 ersten Stellen des Multiplicators und multipliciren in folgender verkürzter Weise:

	0,1314
	0,6745
	7884
	920
	52
	7
so ergiebt sich $r =$	0,08863.

Vergleichen wir diesen wahrscheinlichen (nicht mittlern) Fehler mit den aus der Voraussetzung des arithmetischen Mittels hervorgehenden Fehlern (indem wir vom Vorzeichen absehen)

0,162; 0,188; 0,072; 0,048; 0,002,

so finden wir, dass wirklich 3 Fehler die Grösse 0,08863 nicht erreichen und 2 dieselbe überschreiten, also in der That der wahrscheinliche Fehler eben so oft nicht erreicht als überschritten wird.

Aus diesem wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen wird nun der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels durch Division mit der Quadratwurzel aus der Zahl der Beobachtungen gefunden.

Da $\sqrt{5} = 2{,}236$, so ist nach folgender verkürzter Division:

0,08863	:	2,236
6708		0,03964
2155		
2012		
143		
134		
9		
9		

0,03964 der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels, oder es ist nach diesen 5 Beobachtungen *Eins* gegen *Eins* zu wetten, dass das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes liegt zwischen:

$$75{,}028 + 0{,}03964 \text{ und } 75{,}028 - 0{,}03964,$$

oder zwischen:

75,0677 und 74,9883.

Auf dieselbe Weise behandelt, geben die S. 171 angegebenen, durch Verbrennung des Graphits von Erdmann und Marchand erhaltenen Werthe

75,02; 75,18; 75,05; 75,10

für den wahrscheinlichsten Werth des Atomgewichtes:

75,0875,

wonach die Fehler der einzelnen Versuche

$$-0{,}0675;\ +0{,}0925;\ -0{,}0375;\ +0{,}0125,$$

also die Quadrate der Fehler

0,00455555; 0,00140625; 0,0085625; 0,00015625

sind. Die Summe dieser Quadrate, nämlich 0,01467430, durch die Zahl der Versuche weniger *Eins*, nämlich durch 3 dividirt und aus dem Quotienten die Quadratwurzel gezogen, giebt für den mittlern Fehler:

$$E_2 = \sqrt{0{,}00489} = 0{,}070.$$

Also ist der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Beobachtungen:

$$r = 0{,}674489.\ E_2 = 0{,}0472,$$

und der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels gleich dieser Zahl, dividirt durch die Quadratwurzel aus der Zahl der Versuche:

$$= \frac{0{,}0472}{\sqrt{4}} = 0{,}0236,$$

oder das wahre Atomgewicht liegt nach diesen 4 Versuchen zwischen:

$$75{,}0875 + 0{,}0236 \text{ und } 75{,}0875 + 0{,}0236.$$

Die auf S. 181 und 182 mitgetheilten, durch Verbrennung des natürlichen Graphits von Dumas und Stass erhaltenen Beobachtungswerthe

74,88; 74,98; 74,996; 74,946; 74,97

geben auf gleiche Weise für das arithmetische Mittel:

Digitized by Google

74,954,

für die einzelnen Fehler:

$-0{,}074;\ +0{,}026;\ +0{,}042;\ -0{,}008;\ +0{,}016,$

für die Quadrate derselben:

0,005476; 0,000676; 0,001764; 0,000064; 0,000256,

für den mittlern Fehler:

$$E_2 = \sqrt{\frac{0{,}008236}{4}} = 0{,}0465,$$

für den wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen:

$$r = 0{,}6745.\ E_2 = 0{,}03136,$$

für den wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels:

$$\frac{0{,}03136}{\sqrt{5}} = 0{,}0140,$$

also endlich für das Atomgewicht:

$$74{,}954 \pm 0{,}0140.$$

Die folgenden 4, durch Verbrennung des künstlichen Graphits von Dumas und Stass erhaltenen Werthe

74,87; 74,92; 75,02; 75,05

geben für den wahrscheinlichen Werth des Atomgewichtes:

74,965,

wonach man die Summe der Fehlerquadrate = 0,021300, also

$E_2 = \sqrt{\frac{0{,}021300}{3}} = \sqrt{0{,}007100} = 0{,}08427;\ r = 0{,}6745$.$E_2 = 0{,}0569$, den wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels $= \frac{0{,}0569}{\sqrt{4}} = 0{,}0284$ und somit das Atomgewicht

$$= 74{,}965 \pm 0{,}0284$$

findet.

Die letzten von Dumas und Stass durch Verbrennung der Diamanten erhaltenen, S. 184 und 185 angegebenen Werthe

74,91; 75,01; 75,10; 75,00; 74,99

geben das arithmetische Mittel = 75,002;

$E_2 = \sqrt{\frac{0{,}017280}{4}} = 0{,}620;\ r = 0{,}0418;$ den wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels = 0,0187; also das Atomgewicht:

$$= 75{,}002 \pm 0{,}0187.$$

Zusammengestellt sind also die aus den 5 Versuchsreihen sich ergebenden Atomgewichte:

Digitized by Google

75,028 ±0,0396 aus 5 Vers., deren wahrscheinl. Fehler = 0,0886
75,0875 ±0,0236 — 4 — — — — = 0,0472
74,954 ±0,0140 — 5 — — — — = 0,0314
74,965 ±0,0284 — 4 — — — — = 0,0569
75,002 ±0,0187 — 5 — — — — = 0,0418.

Um zu beurtheilen, ob die Unterschiede der wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Versuche eine fernere Trennung der Versuchsreihen nöthig machen, wollen wir die *wahrscheinliche Unsicherheit in der Bestimmung dieser Fehler* berechnen. *Man findet dieselbe, indem man die wahrscheinlichen Fehler mit* $\frac{\varrho}{\sqrt{m}}$ *multiplicirt, wo* ϱ *die constante Zahl 0,476936 und* m *die Zahl der Versuche bezeichnet.*

Hiernach ist die wahrscheinliche Unsicherheit in der Bestimmung der wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Versuche der ersten Reihe:

$$0{,}0886 \times \frac{0{,}476936}{\sqrt{5}} = 0{,}0189,$$

so dass der wahrscheinliche Fehler mit der Wahrscheinlichkeit von 1 : 1 zwischen den Grenzen

0,1075 und 0,0697

liegt. Eben so findet man die Grenzen für die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Versuche der übrigen Reihe =

0,0585 und 0,0359
0,0381 — 0,0247
0,0705 — 0,0433
0,0319 — 0,0517.

Bei dem Uebereinandergreifen dieser Grenzen scheint die geringe Verschiedenheit der wahrscheinlichen Fehler fast eben so sehr dem Zufalle als einem wesentlichen Unterschiede der Versuchsarten zugeschrieben werden zu müssen; wenigstens begründet die Verschiedenheit der angewandten Stoffe keine weitere Trennung der Versuchsreihen, indem die Versuche der ersten und letzten Reihe in der Verbrennung von Diamanten und die Versuche der übrigen Reihen in der Verbrennung von natürlichem und künstlichem Graphit bestanden.

Um aber ein Beispiel der Verbindung von Beobachtungen verschiedener Güte zu geben, wollen wir die Rechnung unter

Digitized by Google

der Voraussetzung fortführen, dass die 5 Versuchsreihen wirklich in dem Verhältnisse der wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen an Güte, oder, was dasselbe ist, die 5 arithmetischen Mittel in dem Verhältnisse der wahrscheinlichen Fehler dieser letzteren an Sicherheit verschieden seien.

Der wahrscheinlichste Werth einer Unbekannten, wenn für dieselbe die Werthe a, a', a''.... mit den respectiven Fehlern r, r', r'' gegeben sind, ist:

$$\frac{\frac{a}{r^2}+\frac{a'}{r'^2}+\frac{a''}{r''^2}\ldots}{\frac{1}{r^2}+\frac{1}{r'^2}+\frac{1}{r''^2}\ldots}$$

und der wahrscheinliche Fehler dieser Bestimmung ist:

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{r^2}+\frac{1}{r'^2}+\frac{1}{r''^2}\ldots}}$$

Für a, a', a''.... die vorhin angegebenen arithmetischen Mittel und für r, r', r''.... die wahrscheinlichen Fehler dieser Mittel gesetzt, ergiebt sich der aus allen Versuchsreihen resultirende wahrscheinlichste Werth des Atomgewichtes =

$$\frac{\frac{75,028}{0,0396^2}+\frac{75,0875}{0,0236^2}+\frac{74,954}{0,0140^2}+\frac{74,965}{0,0284^2}+\frac{75,002}{0,0187^2}}{\frac{1}{0,0396^2}+\frac{1}{0,0236^2}+\frac{1}{0,0140^2}+\frac{1}{0,0284^2}+\frac{1}{0,0187^2}},$$

oder bei Anwendung der Logarithmen:

$$= \frac{\begin{array}{c}num.\ log.\ 4,6798329 + n.\ l.\ 5,1297437 + n.\ l.\ 5,5825387 \\ + n.\ l.\ 4,9682218 + n.\ l.\ 5,3313896\end{array}}{\begin{array}{c}num.\ log.\ 2,8046095 + n.\ l.\ 3,2541760 + n.\ l.\ 3,7077439 \\ + n.\ l.\ 3,0933633 + n.\ l.\ 3,4563168,\end{array}}$$

$$= \frac{47844,6 + 134816,6 + 382418,3 + 92944,1 + 214481,4}{637,689 + 1795,461 + 5102,041 + 1239,855 + 2859,679}$$

$$= \frac{872505,0}{11634,698} = num.\ log.\ (5,9407679 - 4,0657551) = n.\ l.\ 1,8750128$$

$$= 74,99165,$$

und der wahrscheinliche Fehler dieses Werthes:

$$\sqrt{\frac{1}{0,0396^2}+\frac{1}{0,0236^2}+\frac{1}{0,0140^2}+\frac{1}{0,0284^2}+\frac{1}{0,0187^2}}$$

Digitized by Google

$$= \frac{1}{\sqrt{11634{,}698}} = \sqrt{\frac{1}{11634{,}698}} = num.\,log.\left(-\frac{4{,}0657551}{2}\right)$$

$$= n.\,l.\,(-2{,}0328775) = n.\,l.\,0{,}9671225 - 3$$

$$= 0{,}009271.$$

Es ist also nach allen Versuchen *Eins* gegen *Eins* zu wetten, dass das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes liegt zwischen:

$$74{,}9917 + 0{,}0093 \text{ und } 74{,}9917 - 0{,}0093,$$

oder zwischen:

$$75{,}0010 \text{ und } 74{,}9824.$$

Diese Methode der Berechnung ist stets anzuwenden, wenn die gegebenen Beobachtungswerthe durch ungleich genaue Verfahrungsarten, z. B. durch ungleich sichere Processe oder durch Abwägen auf ungleich guten Wegen gewonnen sind. Die Nothwendigkeit einer solchen Trennung der Beobachtungsreihen erkennt man an der Verschiedenheit der wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen, und zwar um so sicherer, je grösser die zu jeder Reihe gehörige Zahl der Beobachtungen ist, da sich der Factor der Unsicherheit, nämlich $\frac{\varrho}{\sqrt{m}}$ umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Zahl der Beobachtungen verhält. Wo aber ein wesentlicher Unterschied der Verfahrungsarten, wie vielleicht in dem vorliegenden Falle, nicht stattfindet, kann man dadurch, dass man eine zufällige Verschiedenheit der wahrscheinlichen Fehler als wesentlich annimmt, sich leicht von dem wahren Werthe der gesuchten Grösse entfernen. Wir wollen daher zur Vergleichung das Atomgewicht des Kohlenstoffes noch unter der Voraussetzung berechnen, dass alle Beobachtungswerthe gleich genau seien. Zu diesem Zwecke können wir entweder direct aus allen Beobachtungswerthen das arithmetische Mittel nehmen, oder, was dasselbe ist, die schon gefundenen arithmetischen Mittel nach der Formel

$$\frac{ap + a'p' + a''p'' \ldots .}{p + p' + p'' \ldots .},$$

wo $a, a', a'' \ldots .$ die arithmetischen Mittel und $p, p', p'' \ldots .$ die respectiven Anzahlen der Beobachtungen bezeichnen, mit einander verbinden. Die Zahlen $p, p', p'' \ldots .$ nennt man die *Gewichte* der Werthe a, a', $a'' \ldots .$ *Wollte man aus den Werthen a, a', a'' .... unmittelbar wieder das arithmetische Mittel nehmen, so*

Digitized by Google

würde man ein fehlerhaftes Resultat erhalten, da a, a,' a''.... nicht aus gleich viel Beobachtungen abgeleitet sind.

Die angeführte Formel giebt für den wahrscheinlichsten Werth das Atomgewichtes:

$$\frac{5.75{,}028+4.75{,}0875+5.74{,}954+4.74{,}965+5.75{,}002}{5+4+5+4+5}$$

$$=\frac{375{,}140+300{,}35+374{,}772+299{,}860+375{,}010}{23}$$

$$= 75{,}006.$$

Der wahrscheinliche Fehler dieses Werthes, nach dem früher angegebenen Verfahren aus den Fehlern der einzelnen Beobachtungswerthe berechnet, ist 0,0128, also grösser als der wahrscheinliche Fehler der frühern Bestimmung. Da nach dieser Rechnungsweise das Atomgewicht des Kohlenstoffes mit der Wahrscheinlichkeit von 1:1 zwischen

$$75{,}006+0{,}0128 \text{ und } 75{,}006-0{,}0128,$$

oder zwischen

75,0188 und 74,9932

liegt, und früher die Grenzen

75,0010 und 74,9824

gefunden wurden, so wird man nicht anstehen, das wahre Gewicht des Kohlenstoffes genau gleich

75

anzunehmen.

Es wäre zu wünschen, dass Dumas und Boussingault ihre Untersuchungen über das spec. Gew. des Sauerstoffes und Stickstoffes detaillirt mittheilten, so dass sich aus denselben das Atomgewicht des Stickstoffes methodisch berechnen liesse. Nach Berzelius ist das Atomgewicht des Stickstoffes 88,518. Aus den bisherigen Angaben von Dumas und Boussingault aber findet man dasselbe gleich 87,9, also nur noch um 0,4 von 87,5 verschieden. Sollte sich diese letztere Zahl bei genauerer Untersuchung als die richtige ergeben, so würde die Ansicht, dass alle Atomgewichte genaue Multipla von dem Gewicht des Wasserstoffatoms, nämlich von 12,5 oder 6,25, seien, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, da dann die am sorgfältigsten bestimmten Atome, nämlich die des Sauerstoffes, des Kohlenstoffes und des Stickstoffes schon diesem Gesetze folgten.

Digitized by Google

LXII.

Ueber zwei krystallisirte Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. scientifique de St. Petersbourg.)

Eine concentrirte Ammoniumsulfhydratflüssigkeit, welche in einer Flasche mit Glasstöpsel lange Zeit der Ruhe überlassen gewesen war, hatte ausserhalb um den Stöpsel herum eine Kruste von Schwefel abgesetzt, entstanden durch Zersetzung einer allmählig durch die nicht ganz hermetisch verschlossene Oeffnung entwichenen Menge der Verbindung. Beim Entfernen dieser Kruste zeigte sich, dass dieselbe auf ihrer innern Fläche nicht die gelbe Farbe des Schwefels, sondern eine orangerothe Farbe besass, und dass diese einer krystallisirten Substanz angehöre, mit welcher der gelbe Schwefel überzogen war. Trotz der sehr geringen Menge dieser Substanz war es doch leicht, sie für eine Verbindung von Schwefelammonium mit Schwefel zu erkennen, und da ich eine solche rothe Verbindung nirgends weder beschrieben noch angeführt fand, versuchte ich, sie in grösserer Menge darzustellen.

Ich brachte zuerst Schwefelblumen in die Flüssigkeit, welche zur Bildung der neuen Substanz Veranlassung gegeben hatte, und zwar mehr, als sie davon aufzulösen im Stande war, worauf die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen wurde. Dabei änderte sich während einiger Tage der nicht gelöste Schwefel in eine gelbrothe, aus kleinen Krystallen bestehende Verbindung um, welche alle Eigenschaften der obengenannten besass, aber doch durch die Art ihrer Bildung leicht noch Schwefel mechanisch beigemengt und eingeschlossen enthalten konnte; ich schlug deshalb einen andern Weg zur Erhaltung eines reinen Präparats ein und erreichte nun auf folgende Weise vollkommen meinen Zweck.

In ein mit gewöhnlicher Aetzammoniakflüssigkeit bereitetes Ammoniumsulfhydrat trug ich überschüssigen Schwefel ein, wobei eine nicht unbedeutende Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas stattfand, und leitete nun eine grosse Menge Ammoniakgas in dieselbe, während dafür Sorge getragen wurde, dass

Digitized by Google

immer hinreichend Schwefel, der sich in grosser Menge auflöste, vorhanden war. Nachdem die Flüssigkeit viel freies Ammoniak enthielt, wurde in dieselbe so lange Schwefelwasserstoff geleitet, als noch etwas davon absorbirt wurde, und als sich aus der so erhaltenen Flüssigkeit beim Stehen noch nichts von der Verbindung abscheiden wollte, wurde dieselbe Procedur nochmals wiederholt, wobei sich abermals eine grosse Menge Schwefel auflöste. Bei der zweiten Absorption von Schwefelwasserstoff, welcher aus einem grossen Apparate in sehr raschem Strome entwickelt wurde, erstarrte endlich die kalt gehaltene Flüssigkeit grossentheils zu einem krystallinischen Magma; durch Erwärmen im Wasserbade bis zu 40—50° löste sich dieses wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf, und daraus schossen nun bei langsamem Erkalten in einer verschlossenen Flasche grosse Krystalle in Menge an.

Diese Krystalle waren Fünffach-Schwefelammonium. Sie bildeten orangefarbene Säulen von ½ Zoll Länge und 1—2 Linien Dicke, und ihre Krystallform war leicht als ein vierseitiges Prisma mit schiefer, auf die Seitenkante aufgesetzter Endfläche zu erkennen, wozu sich noch mehrere secundäre Flächen gesellten. Sie besitzen folgende Eigenschaften. An der Luft überziehen sie sich sehr bald mit einer gelben Kruste von Schwefel und bei längerem Liegen an derselben werden sie vollständig zersetzt; es scheidet sich krystallinischer Schwefel ab, Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen theilweise, ein Theil des Schwefelammoniums aber oxydirt sich und die entstehende schwefelgelbe Masse besteht aus einem Gemenge von Schwefel mit unterschwefligsaurem Ammoniak, woraus letzteres durch Wasser ausgezogen werden kann. An dieser Zersetzung hat die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft keinen unbedeutenden Antheil, denn unter einer Glocke mit Schwefelsäure geht sie bei weitem nicht so schnell vor sich; es überzieht sich dann die Schwefelsäure mit einer gelben Schwefelhaut, entstanden durch gegenseitige Zersetzung des frei werdenden Schwefelwasserstoffes und Schwefelsäure, und die Krystalle ändern sich mit Beibehaltung ihrer Form und ihres Zusammenhanges in Aggregate kleiner Schwefelkrystalle um. Nach länger als achttägigem Stehen hatte jedoch noch ein Theil der Verbindung seine rothe Farbe erhalten, während beim Liegen

Digitized by Google

an der Luft schon nach 1—2 Tagen, in sehr feuchter Luft aber noch viel früher die Zersetzung bis in's Innere vollständig erfolgt war.

Auch in verschlossenen Gefässen haucht die Verbindung sehr bald Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus, und in Folge dieser Ausscheidung, welche in einer freiwilligen Zersetzung ihren Grund hat und von der Verdampfung einer kleinen Menge mechanisch eingeschlossenen Wassers begleitet ist, beschlägt das Gefäss mit einer gelblichen Flüssigkeit. Es entsteht dabei aus der orangegelben Verbindung eine andere, ebenfalls krystallinische Verbindung, welche sich durch eine rubinrothe Farbe und eine andere Krystallform auf den ersten Anblick von jener unterscheidet.

In Wasser geworfen, bildet das Fünffach-Schwefelammonium eine citronengelbe Auflösung einer niedrigen Schwefelungsstufe und es scheidet sich Schwefel aus, welcher sich anfangs in seinem zähen Zustande befindet, bald aber zu mikroskopischen Krystallen erstarrt. Alkohol bildet anfangs eine orangegelbe Auflösung, ohne dass sich Schwefel ausscheidet; diess findet jedoch nach einiger Zeit, selbst beim Ausschlusse der Luft, unter gewissen Bedingungen ebenfalls statt, und zwar, wie es scheint, unmittelbar in Krystallen, welche um vieles grösser und deutlicher sind als die bei der Zersetzung durch Wasser entstehenden.

Die so überaus leichte Zersetzbarkeit der beschriebenen Verbindung setzt nun der Untersuchung derselben grosse Schwierigkeiten entgegen und macht es schwer, wo nicht unmöglich, sie gerade in dem Zustande abzuwägen, wo sie von der Mutterlauge vollständig befreit ist, ohne schon einen Verlust an ihrem flüchtigen Bestandtheile erlitten zu haben. Die Analysen, welche ich damit angestellt habe, konnten daher auch keine scharfen Resultate geben, sie haben aber dennoch, wie ich glaube, hinreichend dargethan, dass die Verbindung wasserfreies Fünffach-Schwefelammonium ist.

Bei der Analyse suchte ich zuerst die Menge des als Schwefelwasserstoff in der Verbindung enthaltenen und als solcher mit dem Ammoniak das Einfach-Schwefelammonium bildenden Schwefels dadurch zu bestimmen, dass ich eine gewogene Menge der Verbindung durch Wasser zersetzte und

Digitized by Google

nun mit essigsaurem Bleioxyd fällte. Nach hinreichender Digestion wurde etwas freie Säure zugesetzt und der ausgewaschene Niederschlag noch feucht mit Kalilauge zur Auflösung des freien Schwefels gekocht.

Es gaben so 0,500 Gr. der Verbindung 0,552 Gr. Schwefelblei, welche 0,074 Gr. oder 14,80 p.C. Schwefel und 0,079 Gr. oder 15,80 p.C. Schwefelwasserstoff entsprechen.

Eine andere, eben aus der Flüssigkeit gewonnene Menge gab von 0,560 Gr. der Verbindung 0,642 Gr. Schwefelblei, und diese entsprechen 0,086 Gr. oder 15,42 p.C. Schwefel und 0,092 Gr. oder 16,43 p.C. Schwefelwasserstoff.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Verbindung durch Salzsäure zersetzt und die Menge des erhaltenen Salmiaks bestimmt. Es gaben dabei 0,762 Gr. der Verbindung 0,416 Gr. Salmiak, welche 0,133 Gr. oder 17,45 p.C. Ammoniak und 0,140 Gr. oder 18,37 p.C. Ammonium entsprechen. Der Schwefel wog 0,492 Gr. und betrug also 64,17 p.C.

Eine andere, eben aus der Flüssigkeit gewonnene Menge gab von 6,693 Gr. der Verbindung 3,510 Gr. Salmiak, welche 1,124 Gr. oder 16,79 p.C. Ammoniak und 1,189 Gr. oder 17,67 p.C. Ammonium entsprechen. Der Schwefel wog 4,339 Gr. und betrug also 64,83 p.C.

Beim Erhitzen zur Bestimmung des zurückbleibenden Schwefels, wobei die Zersetzung unter den weiter unten zu beschreibenden Erscheinungen erfolgte, erhielt ich in 2 Versuchen 65,82 p.C. und 64,58 p.C. freien, nicht an Wasserstoff gebundenen Schwefel.

Die so erhaltenen Resultate stimmen nun zwar nicht genau zu der Formel $\dot{N}H_4S_5$, allein doch hinreichend, um daraus abzunehmen, dass diese Formel in der That die Zusammensezzung der Verbindung ausdrückt. Zur leichtern Vergleichung setze ich meine gefundenen Zahlen hier neben die nach der Formel $\dot{N}H_3\dot{H}S + 4S$ berechneten.

I.	II.		Berechnet.
17,45	16,79	Ammoniak	17,40
15,80	16,43	Schwefelwasserstoff	17,33
64,57	64,83	Schwefel	65,27
2,18	1,95	Verlust	—
100,00	100,00		100,00.

Digitized by Google

Wenn man bedenkt, dass der Verlust grösstentheils von anhängender Mutterlauge herrührendes Wasser ist und dass schon beim Abtrocknen zwischen Papier ein Verlust an Schwefelwasserstoff und Ammoniak nicht zu vermeiden ist, so kann man kaum eine grössere Uebereinstimmung erwarten. Ich glaubte anfangs, es sei eine Proportion Wasser mit in die Verbindung eingegangen, allein sowohl durch obige Zahlen, als auch durch das Verhalten der Verbindung beim Erhitzen wird diese Vermuthung vollkommen widerlegt. Eine solche Verbindung würde 15,94 p. C. Ammoniak, 15,88 p. C. Schwefelwasserstoff, 59,81 p. C. Schwefel und 8,36 p. C. Wasser enthalten, man erhält aber beim Erhitzen manchmal nur Spuren von Wasser. Die Verbindung ist daher als wasserfreies Fünffach-Schwefelammonium zu betrachten und besteht als solches aus 18,41 Ammonium und 81,59 Schwefel.

Ich gehe nun zu der zweiten Verbindung über, welche sich, wie schon erwähnt, durch freiwillige Zersetzung des Fünffach-Schwefelammoniums bildet. Zuerst erhielt ich sie, als ich eine Flasche, worin Fünffach-Schwefelammonium krystallirt und nicht alle Mutterlauge davon abgegossen war, auf den Kork stellte, um bei Ausschluss der atmosphärischen Luft alle Flüssigkeit möglichst abfliessen zu lassen. Nach einigen Tagen hatten sich dann nicht nur die Spitzen vieler Krystalle mit rubinrothen, kleineren Krystallen besetzt, sondern es waren auch seitliche Höhlungen in ihnen entstanden, welche mit der neuen, nur lose mit dem Mutterkrystalle zusammenhängenden Verbindung ausgefüllt waren. Bei längerem Stehen, namentlich in grösseren Gefässen mit trockner Luft, erfolgt die Zersetzung vollständig; die neue Verbindung bildet dann eine krystallinische Rinde von der ungefähren Form des frühern Krystalles, dessen Mitte jedoch nun ein hohler Raum einnimmt, während sein Umfang sich vergrössert hat.

Diese neue Verbindung ist Siebenfach-Schwefelammonium. Man kann sie auch direct aus Lösungen krystallisirt erhalten, und zwar erhielt ich sie, als ich Fünffach-Schwefelammonium wieder in seiner Mutterlauge aufgelöst hatte und nun die warme Flüssigkeit in einer Schale unter einer grossen, auf eine Glasplatte aufgeschliffenen Glocke erkalten liess. Es verflüchtigte sich dabei, während lange Zeit einzelne Blasen in der Flüssigkeit aufstiegen, eine nicht unbedeutende Menge Schwefelammonium

Digitized by Google

und setzte sich in wässriger Form an die Wände der Glocke an, in der Flüssigkeit aber waren endlich nur Krystalle entstanden, welche sich sowohl durch ihre rubinrothe Farbe, als auch durch ihre Krystallform sogleich als eine von dem orangegelben Fünffach-Schwefelammonium verschiedene Verbindung zu erkennen gaben. Ihre Krystallform genauer anzugeben, ist mir, da ich in der Krystallographie nicht bewandert bin, nicht möglich; sie unterscheidet sich jedoch von der leicht erkennbaren Säulenform des Fünffach-Schwefelammoniums dadurch sehr wesentlich, dass die Dimensionen ihrer Axen nur wenig verschieden sind.

Bei weiterem Stehen der Flüssigkeit unter der Glocke schoss nun zuerst Fünffach-Schwefelammonium an, bald aber begann von Neuem Siebenfach-Schwefelammonium sich auszuscheiden, und man kann sich dasselbe gewiss leicht in noch grösserer Menge darstellen, wenn man in der Mutterlauge vom Fünffach-Schwefelammonium noch Schwefel durch Hülfe von Wärme auflöst.

Im Allgemeinen hat das Siebenfach-Schwefelammonium die Eigenschaften des Fünffach-Schwefelammoniums, es hält sich aber etwas besser an der Luft als dieses und lässt sich in ganz damit angefüllten Gefässen, namentlich wenn man es erst eine kürzere Zeit in einem etwas grössern Gefässe liegen gelassen hat, ohne merkliche Zersetzung aufbewahren, wenn man es vor directem Sonnenlichte und Erwärmung schützt. In Wasser zersetzt es sich etwas schwieriger, weil sein Schwefelgehalt grösser ist, und auch durch Salzsäure geht die Zersetzung viel langsamer von Statten; durch letztere bildet sich bald entweder um die einzelnen Krystalle eine Hülle von zusammengebackenem Schwefel, welche die rothe Farbe der unzersetzten Verbindung durchscheinen lässt, oder es bäckt die ganze Menge des Schwefels zu einem mit rothen Puncten durchsäeten Klumpen zusammen, in beiden Fällen bedarf es aber einer anhaltenden Digestion, um die Zersetzung zu vollenden.

Bei der Analyse bediente ich mich eines mit Ammoniak versetzten Wassers zur Zersetzung, fällte dann die Flüssigkeit ebenfalls mit Bleizucker und erhielt so von 0,630 Gr. der Verbindung 1,041 Gr. Schwefel und Schwefelblei, wovon nach

Digitized by Google

dem Kochen mit Kalilösung 0,570 Gr. Schwefelblei ungelöst zurückblieben.

Diese Menge entspricht 0,0766 Gr. oder 12,17 p.C. Schwefel und 0,0814 Gr. oder 12,92 p.C. Schwefelwasserstoff. Die erhaltenen 0,471 Gr. Schwefel aber betragen 74,76 p.C.

Mit Salzsäure behandelt, lieferten 0,823 Gr. der Verbindung 0,334 Gr. Salmiak, welche 0,107 Gr. oder 13,00 p.C. Ammoniak und 0,113 Gr. oder 13,73 p.C. Ammonium entsprechen. Schwefel blieb dabei 0,618 Gr. zurück, was 75,09 p.C. beträgt.

Beim Erhitzen gaben 0,231 Gr. der Verbindung 0,174 Gr. oder 75,32 p.C. Schwefel als Rückstand.

Die Vergleichung der aus der Analyse hervorgegangenen Zahlen mit den nach der Formel $\dot{N}H_3HS+6S$ berechneten ergiebt nun eine hinreichende Uebereinstimmung.

Gef.		Ber.
13,00	Ammoniak	13,12
12,92	Schwefelwasserstoff	13,06
75,09	Schwefel	73,82
101,01		100,00.

Die Formel $\dot{N}H_4S_7$ drückt daher die Zusammensetzung dieser Verbindung aus, welche darnach aus 13,88 Ammonium und 86,12 Schwefel besteht; sie repräsentirt eine Schwefelungsstufe, von welcher uns noch kein anderes Beispiel vorliegt, und zugleich ist sie, ausser der vom Arsenik dargestellten, die höchste überhaupt bekannte Schwefelungsstufe.

Die beiden neuen Verbindungen, welche also Fünffach- und Siebenfach-Schwefelammonium sind und beliebig dargestellt werden können, je nachdem man entweder einen Ueberschuss an Schwefel oder an Einfach-Schwefelammonium anwendet, zeigen nun noch folgendes Verhalten beim Erhitzen.

Das Fünffach-Schwefelammonium geht schon bei gelinder Erwärmung in die höhere Schwefelungsstufe über, auch diese aber fängt beim Schmelzpuncte des Schwefels an, sich zu zersetzen. Es entweicht in beiden Fällen eine niedrige Schwefelungsstufe, welche sich in kleinen gelben Tropfen an die kalten Wände des Gefässes ansetzt, durch abermaliges Erhitzen aber unter Zurücklassung von Schwefel in weisse, sehr flüchtige Krystalle (wasserfreies Ammoniumsulfhydrat?) verwandelt

Digitized by Google

wird. Dabei bildet sich um die rothen Krystalle herum, während ihre Farbe noch intensiver roth wird, eine Schicht hellgelben geschmolzenen Schwefels, in welche sich unter starkem Kochen allmählig, aber langsam, die ganze Verbindung verwandelt. So lange noch die kleinste Menge der Verbindung unzersetzt ist, kann man sie an ihrer rothen Farbe deutlich erkennen, und diess beweist, dass sie weder schmelzbar, noch in schmelzendem Schwefel auflöslich ist. Der Schwefel kann während der ganzen Zersetzung mit seiner gelben Farbe erhalten werden, die zur Zersetzung nöthige Temperatur überschreitet also seinen Schmelzpunct nicht sehr bedeutend; lässt man ihn nach vollendeter Zersetzung in der Atmosphäre des gebildeten Schwefelammoniums erkalten, so nimmt wenigstens der in kleinen Tropfen an den Wänden des Gefässes ausgebreitete eine nicht unbedeutende Menge davon wieder auf, bekommt dadurch eine orangegelbe Farbe, bleibt noch bei der gewöhnlichen Temperatur eine Zeit lang flüssig und zeigt beim Erhitzen wieder ein durch entweichendes Schwefelammonium verursachtes Kochen. Einmal hatten sich sogar in mehreren Tropfen hochrothe Stellen gebildet, und alles diess macht es mir wahrscheinlich, dass man auch auf trocknem Wege das Siebenfach-Schwefelammonium durch Zusammenbringen von Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas mit erwärmtem Schwefel darstellen könne. Mangel an Zeit hat mich jetzt verhindert, sowohl diesen Versuch anzustellen, als auch überhaupt die Darstellung niedrigerer Schwefelungsstufen des Ammoniums in fester Form zu versuchen, deren Existenz in hohem Grade wahrscheinlich ist. Für eine solche halte ich die gelbe krystallinische Substanz, welche man nach der Angabe der Lehrbücher erhält, wenn man Schwefeldämpfe mit Ammoniakgas durch eine glühende Röhre leitet, wie es mir überhaupt wahrscheinlich ist, dass die Farbe dieser Verbindungen um so heller wird, je weniger Schwefel sie enthalten. Es verspricht demnach dieses Capitel noch weitere interessante Resultate, und ich gedenke deshalb später es noch weiter zu bearbeiten.

Digitized by Google

LXIII.

Ueber die Constitution der Aepfelsäure, ihrer Salze und über das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur.

Von

ROBERT HAGEN.

(Auszug aus einer vom Verf. mitgetheilten Abhandlung aus den Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXXVIII. S. 257.)

Nachdem Graham in seiner Untersuchung der phosphorsauren Salze nachgewiesen hatte, dass man die Phosphorsäure in drei verschiedenen Zuständen hervorbringen kann, in denen sie 1, 2 und 3 Aeq. Basis zu ihrer Sättigung bedarf, zeigte Liebig *), dass bei einer grossen Anzahl von organischen Säuren ein ganz ähnliches Verhalten stattfinde, und er theilte dieselben in ein-, zwei- und dreibasische Säuren ein, d. h. Säuren, die zu ihrer Sättigung 1, 2 und 3 Aeq. Basis bedürfen, die in dem Hydrate der Säure 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser enthalten, welche sich nicht ohne Zersetzung der Säure selbst aus ihrer Zusammensetzung entfernen lassen und in ihren anderen Salzen entweder durch die entsprechenden Aequivalente von Metalloxyden allein oder von Metalloxyden und Wasser vertreten werden. Liebig gab uns ferner in seiner Untersuchung über die Constitution der organischen Säuren Mittel an die Hand, aus den Salzen, die eine Säure bildet, auf die Constitution derselben zurückschliessen zu können. Er zeigte, dass, wenn eine Säure die Fähigkeit besitze, mit der Magnesia oder mit den der Magnesia isomorphen Metalloxyden ein Salz zu bilden, welches mit dem Kali-, Natron- und Ammoniaksalze derselben Säure Doppelsalze bilde, dass dieses keinen Grund abgebe, das Atomgewicht der Säure zu verdoppeln und dieselbe als eine zweibasische zu betrachten, indem die Bildung dieser Doppelsalze dadurch hervorgerufen werde, dass 1 Aeq. Halhydratwasser, das die Magnesiasalze der einbasischen Säuren (schwefelsaure Magnesia — Kupferoxyd — Zinkoxyd u. s. w.) häufig enthalten, durch 1 Aeq. des Kali-, Natron- und Ammoniaksalzes dersel-

*) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXVI. S. 113.

Digitized by Google

ben Säure vertreten würde. Eben so zeigte er, dass eine einbasische Säure niemals Doppelsalze mit 2 nicht isomorphen Metalloxyden bilde, noch dass sie saure Salze mit der Magnesia oder den derselben isomorphen Metalloxyden hervorzubringen vermöge. Die einzigen sauren Salze, die mit einer solchen erzeugt werden, sind die von den Alkalien. Die mehrbasischen Säuren, deren Prototyp die Phosphorsäure ist, bedürfen dagegen, wie oben erwähnt, mehrere Aequivalente von Basen zu ihrer Sättigung, die entweder Wasser und Metalloxyde, oder mehrere verschiedene, ganz gleich welche, Metalloxyde sind.

Hr. Prof. Liebig machte es in der oben erwähnten Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren sehr wahrscheinlich, dass die Aepfelsäure eine zweibasische Säure sei.

Die zu den nachstehenden Versuchen angewandte Aepfelsäure wurde nach einer von Liebig angegebenen Methode dargestellt.

Der ausgepresste Saft der unreifen Vogelbeeren wurde mit in Wasser so fein als möglich vertheiltem Kalkhydrat versetzt, jedoch stets nur mit so viel, dass die Flüssigkeit noch eine schwach saure Reaction zeigte. Diese wurde alsdann mehrere Stunden hindurch in stetem Sieden erhalten, wobei sich mit den Wasserdämpfen die Augen stark reizende aromatische Dämpfe entwickelten. Während des Siedens schlägt sich fast weisser neutraler äpfelsaurer Kalk als ein sandiges Pulver nieder, den man sogleich herausnimmt. Schlägt sich bei weiterem Sieden nichts mehr nieder, so lässt man das Ganze erkalten, wobei sich noch eine kleine Menge dieser Verbindung absetzt. Neutralisirt man den Vogelbeersaft beim Beginn der Operation vollständig mit Kalk, so wird mit dem Kalksalze aller Farbstoff der Beeren mit ausgefällt, wodurch dasselbe eine dunkelbraune Farbe erhält und von dem es schwierig vollkommen zu trennen ist. Der so erhaltene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und dann in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure auf 10 Th. Wasser) getragen, so lange diese noch etwas davon zu lösen vermag, worauf das Ganze filtrirt und zum Erkalten hingestellt wird. Es krystallisirt dann saurer äpfelsaurer Kalk, der in siedendem Was-

Digitized by Google

ser leicht, in kaltem Wasser jedoch sehr schwer löslich ist, in fast farblosen Krystallen heraus, die bei nochmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos werden. Aus diesen wird durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd äpfelsaures Bleioxyd dargestellt, das, nachdem es mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen ist, in Wasser vertheilt und zuerst in der Kälte, zuletzt aber in der Wärme durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Die Aepfelsäurelösung wird dann von dem Schwefelblei abfiltrirt und anfangs über freiem Feuer, nachher im Wasserbade bis zur Consistenz eines Sirups abgedampft, der sich nach längerem Stehen in eine feste krystallinische Masse, die reine Aepfelsäure ist, verwandelt.

Das Verhalten der Aepfelsäure gegen die kohlensauren Erden und Basen zeichnet sie vor allen übrigen Säuren aus. Es gelingt nicht, eine Auflösung von Aepfelsäure, ganz gleich, ob dieselbe concentrirt oder verdünnt, warm oder kalt ist, mit irgend einer kohlensauren Erde, mit Ausnahme der kohlensauren Magnesia, so zu sättigen, dass sie nicht mehr sauer reagirt. Eben so auffallend wie dieses ist ihre Fähigkeit, mit einer Reihe von Basen zwei neutrale Salze zu bilden, von denen das eine, bei 100° getrocknet, wasserfrei wird, während das andere bei dieser Temperatur noch Wasser mit der grössten Hartnäckigkeit zurückhält. Im Uebrigen verhält sich die Aepfelsäure gegen Basen wie eine mehrbasische Säure und, wie sich aus der folgenden Untersuchung ergiebt, als eine zweibasische. Es muss daher das bis jetzt angenommene Atomgewicht derselben = 730,69 verdoppelt werden.

Ein äpfelsaures Salz, welches, wie das Seignettesalz, Kali und Natron als Basis enthält, das auch für die Constitution der Aepfelsäure entscheidend gewesen wäre, konnte seiner grossen Löslichkeit wegen nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, obwohl eine Auflösung dieses Salzes, in sehr gelinder Wärme abgedampft, Spuren von Krystallbildung zeigte.

Aepfelsaurer Kalk. a) Neutraler: $\overline{M},2CaO$, wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Aepfelsäure mit Kalkwasser oder mit Kreide sättigt; es schlägt sich alsdann dieses Salz als ein körniges knirschendes, in kaltem und warmem Wasser fast unlösliches Pulver nieder. Eben so setzt es sich aus einer Auf-

Digitized by Google

lösung von saurem äpfelsaurem Kalk ab, wenn man diese mehrere Stunden hindurch im Sieden erhält.

0,489 dieses Salzes gaben 0,379 schwefelsaure Kalkerde = 32,188 p.C. Kalkerde, Atomgew. 2212,4.

1 Aeq.	Aepfelsäure	1461,39	67,24	67,812
2 —	Kalkerde	712,04	32,76	32,188
		2173,43	100,00	100,000.

b) Neutraler äpfelsaurer Kalk: $\overline{M}, 2CaO + 5$ aq., $\overline{M}, 2CaO + 4$ aq. (100°). Wird eine Auflösung von saurem äpfelsaurem Kalk mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak gesättigt und bei gelinder Wärme abgedampft, so krystallisirt neutraler äpfelsaurer Kalk mit 5 Aeq. Wasser in harten, stark glänzenden Krystallen heraus, die, bis auf 100° erhitzt, sich in eine porcellanartige Masse verwandeln und 1 Aeq. Wasser verlieren; bei 150° werden sie wasserfrei.

0,422 des lufttrocknen Salzes gaben 0,2655 schwefelsaure Kalkerde = 26,113 p.C. Kalkerde, Atomgew. 2725,0.

1 Aeq.	Aepfelsäure	1461,39	53,44	
2 —	Kalkerde	712,04	26,03	26,113
5 —	Wasser	562,40	20,53	
		2735,83	100,00.	

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben:

1) 0,6135 Salz 0,4045 schwefelsaure Kalkerde = 27,383 p.C. Kalkerde, Atomgew. 2600,2.

2) 0,366 Salz 0,241 schwefelsaure Kalkerde = 27,344 Kalkerde.

3) 0,535 Salz 0,353 schwefelsaure Kalkerde = 27,401 Kalkerde, Atomgew. 2598,28.

1 Aeq.	Aepfelsäure	1461,39	55,71			
2 —	Kalkerde	712,04	27,14	27,383	27,344	27,401
4 —	Wasser	449,92	17,15			
		2623,35	100,00.			

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete äpfelsaure Salz zeigt uns die Nothwendigkeit, das Atomgewicht der Aepfelsäure zu verdoppeln, denn wollte man für dieselbe das Atomgewicht 736,9 beibehalten, so sieht man sich gezwungen, in der Zusammensetzung dieses Salzes $2\frac{1}{2}$ At. Wasser anzunehmen.

c) Saurer äpfelsaurer Kalk: $\overline{M}, CaO, H_2O + 6$ aq. Löst man neutralen äpfelsauren Kalk in verdünnter Salpetersäure bei ge-

Digitized by Google

linder Wärme auf, so krystallisirt das saure Salz beim Erkalten in grossen durchsichtigen Krystallen heraus, deren Form ein 2- und 2gliederiges Octaëder mit gerade angesetzter Endfläche ist. Die Octaëderflächen sind stets parallel der Randkante stark gestreift und zeigen dadurch die Neigung dieses Körpers, noch andere Octaëder derselben Ordnung zu bilden. Bis auf 100° erhitzt, verwandelt sich dasselbe unter Wasserverlust in eine zähe fadenziehende Masse, was eine genaue Bestimmung des Krystallwassergehaltes fast unmöglich macht. Ich habe es zu wiederholten Malen 8 Tage hindurch einer Temperatur von 100° ausgesetzt und dabei ein Mal etwas mehr, das andere Mal etwas weniger Wasser gefunden.

1) 0,499 verloren, bei 100° getrocknet, 0,101 Wasser = 20,024 p. C.

2) 1,559 verloren, bei 100° getrocknet, 0,296 Wasser = 18,986 p. C.; verlöre dasselbe 5 At. Wasser, so verlangte die Rechnung 21,598 p. C., verlöre es 4 At. 17,274 p. C. Wasser.

1) 0,706 Salz gaben 0,2345 schwefelsaure Kalkerde = 13,794 p. C. Kalkerde, Atomgew. 2580,8.

2) 0,8775 Salz gaben 0,2865 schwefelsaure Kalkerde = 13,560 p. C. Kalkerde.

3) 0,361 Salz gaben 0,121 schwefelsaure Kalkerde = 13,922 p. C. Kalkerde, Atomgew. 2557,4.

4) 0,525 Salz gaben 0,173 schwefelsaure Kalkerde = 13,680 Kalkerde.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	56,10				
1 — Kalkerde	356,02	13,67	13,794	13,560	13,922	13,680
7 — Wasser	787,36	30,23				
	2604,77.					

Richardson und Merzdorff *) fanden dieses Salz der Formel $\overline{M}, CaO, H_2O + 8$ aq. entsprechend zusammengesetzt; so oft ich jedoch dasselbe analysirt habe, habe ich stets einen Kalkgehalt gefunden, der sich dem von 13,67 sehr nähert. Von Braconnot ist diese Verbindung mit demselben Resultate wie von mir analysirt worden.

Aepfelsaure Magnesia. a) Neutrale äpfelsaure Magnesia: $\overline{M}, 2MgO + 10$ aq., $\overline{M}, 2MgO + 2$ aq. (100°). Wenn eine

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVI. S. 136.

verdünnte Aepfelsäurelösung mit Magnesia gekocht wird, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, aus der sich, wenn sie bis zur Krystallhaut abgedampft ist, nach einiger Zeit dieses Salz in Krystallen absetzt, die, einer Temperatur von 100° ausgesetzt, 8 At. Wasser verlieren.

1) 0,5505 des lufttrocknen Salzes gaben 0,2705 schwefelsaure Magnesia = 16,713 p. C. MgO, Atomgew. 3091,4.

2) 0,727 gaben 0,355 schwefelsaure Magnesia = 16,609 p. C. Magnesia, Atomgew. 3110,8.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	47,09		
2 — Magnesia	516,70	16,66	16,713	16,609
10 — Wasser	1124,8	36,25		
	3102,89	100,00.		

Ferner gaben 0,466 von bei 100° getrocknetem Salze 0,109 Magnesia = 23,390 p. C. Magnesia, und 0,383 davon 0,0885 = 23,107 p. C. Magnesia, wonach dieses Salz bei 100° enthält:

1 At. Aepfelsäure	1461,39	66,34		
2 — Magnesia	516,70	23,45	23,390	23,107
2 — Wasser	224,96	10,21		
	2203,05	100,00.		

Dieses Salz ist schon früher von Liebig *) mit demselben Resultate analysirt worden.

b) Neutrale äpfelsaure Magnesia: $\overline{M}$,2MgO. Wird zu einer concentrirten Auflösung des vorigen Salzes Alkohol hinzugesetzt, so scheidet sich ein Salz in dicken weissen Flocken aus, das, erwärmt, theilweise schmolz und eine fadenziehende Masse bildet. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

1) 0,347 desselben gaben 0,0935 Magnesia = 26,945 p.C.
2) 0,489 — — 0,1325 — = 27,096 —

Atomgew. 1906,88.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	73,88		
2 — Magnesia	517,70	26,12	26,945	27,096
	1978,09	100,00.		

c) Saure äpfelsaure Magnesia: $\overline{M}$, MgO, H_2O + 3 aq., $\overline{M}$, MgO, H_2O + aq. (100°). Dieses Salz wird in schönen flachen Säu-

*) Ann. der Pharm. Bd. V. S. 148.

len erhalten, wenn man eine Auflösung von Aepfelsäure zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia sättigt und zur Krystallisation abdampft. Bei 100° verliert es 2 At. Wasser, bei höherer Temperatur schmilzt es.

1,1755 des lufttrocknen Salzes gaben 0,1405 Magnesia = 11,952 p. C., Atomgew. 2161,5.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	67,35	
1 — Magnesia	258,35	11,91	11,952
4 — Wasser	449,92	20,74	
	2169,66.		

0,598 bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0795 Magnesia = 13,294 p. C., Atomgew. 1943,0.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	75,147	
1 — Magnesia	258,35	13,285	13,294
2 — Wasser	224,96	11,568	
	1944,70	100,000.	

Aepfelsaures Zinkoxyd. a) Neutrales äpfelsaures Zinkoxyd: $\overline{M}, 2Zn\,O + 6$ aq., $\overline{M}, 2Zn\,O$ (100°). Digerirt man eine Auflösung von Aepfelsäure bei einer Temperatur, die 30° nicht überschreiten darf, mit kohlensaurem Zinkoxyd, so erhält man eine zinkoxydhaltige Auflösung, aus der sich kleine glänzende Krystalle absetzen, die, bei 100° getrocknet, ihre Durchsichtigkeit verlieren und wasserfrei werden.

1) 0,4570 gaben 0,2935 schwefelsaures Zinkoxyd = 32,179 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 3127,8.

2) 0,4145 gaben 0,266 schwefelsaures Zinkoxyd = 32,154 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 3130,2.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	46,51		
2 — Zinkoxyd	1006,5	32,03	32,179	32,154
6 — Wasser	674,88	21,46		
	3142,77	100,00.		

Bei 100° getrocknet, gaben 0,695 Salz 0,566 schwefelsaures Zinkoxyd = 40,802 Zinkoxyd, Atomgew. 2468,6.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	59,26	
2 — Zinkoxyd	1006,5	40,74	40,802
	2467,89	100,00.	

Digitized by Google

Dieselben Resultate *) erhielt Liebig.

b) Neutrales äpfelsaures Zinkoxyd: $\overline{M}, 2Zn\,O + 6\,aq.$, $\overline{M}, 2Zn\,O + aq.$ (100°). Sättigt man Aepfelsäure in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd, so scheidet sich beim Erkalten ein basisches Salz aus; trennt man dieses durch Filtration, so erhält man nach weiterem Abdampfen dieses neutrale Salz in Krystallen, die sich wesentlich durch ihre Form von der des vorigen unterscheiden. Sie haben lufttrocken genau dieselbe Zusammensetzung wie das vorhergehende Salz, bei 100° halten sie jedoch 1 At. Wasser mit grosser Hartnäckigkeit zurück.

0,455 des lufttrocknen Salzes gaben 0,292 schwefelsaures Zinkoxyd = 32,154 Zinkoxyd, Atomgew. 3130,2.

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben:

1) 0,389 Salz 0,2973 schwefelsaures Zinkoxyd = 38,226 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 2631,0.

2) 0,2700 Salz 0,2060 schwefelsaures Zinkoxyd = 38,229 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 2632,8.

3) 0,3755 Salz 0,2885 schwefelsaures Zinkoxyd = 38,494 p. C. Zinkoxyd, und 2,660 Salz gaben 0,219 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

8 At. Kohlenstoff	611,48	23,69	22,744		
10 — Wasserstoff	62,39	2,41	2,507		
9 — Sauerstoff	900,00	34,89	36,520		
2 — Zinkoxyd	1006,5	39,01	38,229	38,226	38,494
	2580,37	100,00	100,000.		

Die Resultate der Analyse stimmen genauer mit der Formel $C_{16}H_{16}O_{16}, 4Zn\,O + 3\,aq.$

16 At. Kohlenstoff	1223,0	23,19	22,744
22 — Wasserstoff	137,3	2,61	2,507
19 — Sauerstoff	1900,0	36,03	36,520
4 — Zinkoxyd	2012,9	38,17	38,229
	5273,2	100,00	100,000.

Das lufttrockne Salz würde alsdann $C_{16}H_{16}O_{16}, 4Zn\,O + 12\,aq.$ sein.

Wollte man diese Formeln als den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Salzes annehmen, so müsste man

*) Ann. der Pharm. Bd. V. S. 148.

Digitized by Google

die Aepfelsäure als eine vierbasische Säure betrachten, wofür jedoch im Uebrigen alle Beweise mangeln.

c) Saures äpfelsaures Zinkoxyd: $\overline{M}, ZnO, H_2O + 2$ aq., wird erhalten, wenn man das neutrale Zinksalz in einem bedeutenden Ueberschusse von Aepfelsäure auflöst.

0,192 davon gaben 0,082 schwefelsaures Zinkoxyd = 21,343 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 2351,7.

1 At.	Aepfelsäure	1461,4	63,480	
1 —	Zinkoxyd	503,2	21,861	21,343
3 —	Wasser	337,4	14,659	
		2302,0	100,000.	

Braconnot hat dieses Salz mit demselben Resultate analysirt.

d) Basisch äpfelsaures Zinkoxyd. Wird Aepfelsäure längere Zeit hindurch mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, so gesteht die Auflösung beim Erkalten zu einer Gallerte, die, in Wasser vertheilt, nach anhaltendem Kochen sich in ein sandiges Pulver verwandelt, von dem, bei 100° getrocknet:

1) 0,3985 gaben 0,178 = 44,667 p. C. Zinkoxyd, Atomgewicht 2253,3.

2) 0,255 gaben 0,224 schwefelsaures Zinkoxyd = 44,015 Zinkoxyd, Atomgew. 2286,8.

3) 0,2705 gaben 0,1195 Zinkoxyd = 44,177 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 2278,4.

4) 0,474 gaben 0,1075 Wasser und 0,329 Kohlensäure.

5) 0,5510 gaben 0,1335 Wasser und 0,3835 Kohlensäure.

12 At.	Kohlenstoff	917,22	20,19	19,191	19,245	
18 —	Wasserstoff	112,32	2,47	2,520	2,691	
15 —	Sauerstoff	1500,0	33,03	33,622	34,049	
4 —	Zinkoxyd	2012,9	44,31	44,667	44,015	44,177
		4542,44	100,00	100,000	100,000.	

Bei 200° verliert es 4 At. Wasser, denn von 0,420 wurden erhalten: 0,411 schwefelsaures Zinkoxyd = 49,082 p. C. Zinkoxyd, Atomgew. 2052,8, und 0,4225 gaben 0,0715 Wasser und 0,334 Kohlensäure; 0,4985 gaben 0,0805 Wasser.

12 At.	Kohlenstoff	917,22	22,412	21,857	
10 —	Wasserstoff	62,39	1,525	1,879	1,795
11 —	Sauerstoff	1100,00	26,878	27,236	
4 —	Zinkoxyd	2012,9	49,185	49,028	
		4092,51	100,000	100,000.	

Digitized by Google

Das Salz hat sich alsdann zum Theil in fumarsaures Salz verwandelt, was man leicht dadurch nachweisen kann, dass man dasselbe längere Zeit hindurch mit kochendem Wasser in Berührung lässt, wo sich alsdann fumarsaures Zinkoxyd auflöst. Dampft man diese Auflösung darauf bis fast zur Trockne ein und setzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so krystallisirt die Fumarsäure in der ihr eigenthümlichen Form heraus. Diesem Verhalten nach konnte man das bei 200° getrocknete Salz betrachten als:

$C_8 H_8 O_8, 3ZnO + C_4 H_2 O_3, ZnO$, und das bei 100° getrocknete als $C_8 H_8 O_8, 3ZnO + C_4 H_2 O_3, ZnO + 4$ aq.

Es ist mir jedoch nicht gelungen, in dem letztern einen Gehalt an Fumarsäure nachzuweisen.

Saures äpfelsaures Kupferoxyd: $\overline{M}$, CuO, H_2O + 2 aq., $\overline{M}$, CuO, H_2O (100°). Lässt man fein vertheiltes Kupferoxyd, so wie man es durch Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali und Trocknen bei gelinder Wärme erhält, längere Zeit mit einer Aepfelsäurelösung in der Kälte in Berührung, so erhält man eine blaue Auflösung, aus der sich beim Abdampfen bei einer Temperatur von 30—40° dieses Salz in smalteblauen Krystallen absetzt.

0,692 dieses Salzes gaben 0,149 = 21,521 Kupferoxyd, Atomgew. 2302,17.

1 At.	Aepfelsäure	1461,39	63,69	
1 —	Kupferoxyd	495,70	21,60	21,521
3 —	Wasser	337,44	14,71	
		2294,53	100,00.	

Bei 100° verliert es 2 At. Wasser. 0,8905 verloren 0,0890 = 9,994 p. C. Wasser. Die Rechnung verlangt 9,804 p. C.

0,397, bei 100° getrocknet, gaben 0,095 = 23,929 p. C. Kupferoxyd; 0,3765 Salz 0,0905 = 24,037 p. C. Kupferoxyd, und 0,4035 Salz 0,110 Wasser und 0,4265 Kohlensäure.

8 At.	Kohlenstoff	611,48	29,55	29,226
10 —	Wasserstoff	62,39	3,02	3,028
9 —	Sauerstoff	900,00	43,48	43,817
1 —	Kupferoxyd	495,70	23,95	23,929
		2069,57	100,00	100,000.

Aepfelsaures Silberoxyd: $\overline{M}$, 2Ag O. Für dieses Salz fand

Digitized by Google

ich dieselbe Zusammensetzung wie Liebig *). Ein saures oder ein basisches äpfelsaures Silberoxyd zu erhalten, ist mir nicht geglückt.

0,2877 Salz gaben 0,1777 Silber = 66,339 p.C. Silberoxyd.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	33,48	33,661
2 — Silberoxyd	2903,21	66,52	66,339
	4364,60	100,00	100,000.

Aepfelsaurer Baryt: $\overline{M}, 2BaO + 2aq.$, $\overline{M}, 2BaO$ (100°).

Eine Auflösung von Aepfelsäure, mit Barytwasser gesättigt und bei sehr gelinder Wärme abgedampft, setzt ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz in krystallinischen Schuppen ab, das lufttrocken 2 At. Wasser enthält; auf 30° erhitzt, verliert es 1 At. Wasser, bei 100° wird es wasserfrei. Wird eine Auflösung dieses Salzes gekocht, so schlägt sich wasserfreier äpfelsaurer Baryt nieder.

1) 0,5575 des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,452 schwefelsauren Baryt = 53,207 Baryt, Atomgew. 3956,8.

2) 0,678 gaben 0,5435 schwefelsauren Baryt = 52,609 Baryt.

3) 0,576 gaben 0,465 schwefelsauren Baryt = 52,979 p.C. Baryt.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	40,59			
2 — Baryt	1913,76	53,16	53,207	52,609	52,979
2 — Wasser	224,95	6,25			
	3600,10	100,00.			

Das bei 30° getrocknete Salz ist $\overline{M}, 2BaO + aq.$, denn 0,9815 davon gaben 0,814 schwefelsauren Baryt = 54,426 p.C. Baryt, und 0,5195 gaben 0,431 schwefelsauren Baryt = 54,448 p.C. Baryt. Die Rechnung verlangt 54,871.

Von 0,3875 bei 100° getrocknetem Salz wurden 0,3345 schwefelsaurer Baryt = 56,652 Baryt erhalten.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	43,300	
2 — Baryt	1913,76	56,700	56,652
	3375,15.		

Das wasserfreie Barytsalz ist zuerst von Liebig, das wasserhaltige von Richardson und Merzdorff **) beschrieben und analysirt worden.

*) Ann. der Pharm. Bd. V. S. 147.

**) Ann. der Pharm. Bd. XXVI. S. 136 u. Bd. V. S. 147.

Digitized by Google

Aepfelsaurer Strontian: $\overline{M}, 2SrO + 3$ aq., $\overline{M}, 2SrO + 2$ aq. (100°), wurde erhalten durch Sättigen einer Auflösung von Aepfelsäure mit kohlensaurem Strontian und Abdampfen zur Krystallisation, wonach sich das Salz in warzenförmigen Massen absetzt.

0,412 des lufttrocknen Salzes gaben 0,301 schwefelsauren Strontian = 41,174 p. C. Strontian, Atomgew. 3143,8.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	47,216	
2 — Strontian	1294,58	41,850	41,174
3 — Wasser	337,44	10,934	
	3093,41	100,000.	

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben:

1) 0,477—0,3735 schwefelsauren Strontian = 44,129 p.C. Strontian, Atomgew. 2933,6.

2) 0,454—0,355 schwefelsauren Strontian = 44,070 p. C. Strontian, Atomgew. 2937,4.

1 At. Aepfelsäure	1461,39	49,02		
2 — Strontian	1294,58	43,43	44,129	44,070
2 — Wasser	224,96	7,55		
	2980,93	100,00.		

Das auffallendste Resultat gaben Versuche, die in der Absicht angestellt waren, ein äpfelsaures Aethyloxyd hervorzubringen. Leitet man nämlich durch eine Auflösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol trocknes salzsaures Gas so lange, als davon absorbirt wird, und unterwirft dann das Ganze der Destillation, so geht zuerst Salzsäureäther und dann bei ziemlich hoher Temperatur Fumarsäureäther als eine ölige Flüssigkeit über. In der Retorte bleibt ein sehr geringer kohliger Rückstand.

Fumarsäureäther.

Der Fumarsäureäther ist schwerer als Wasser und besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten. In Wasser ist er etwas auflöslich, und es ist daher besser, ihn von der Salzsäureäther enthaltenden Flüssigkeit durch Destillation zu trennen, als ihn durch Wasser auszufällen. Mit Kali erwärmt, zerlegt er sich in Alkohol und fumarsaures Kali; mit wässri-

Digitized by Google

gem Ammoniak längere Zeit kalt in Berührung gelassen, bildet sich Fumaramid.

Von dem vermittelst geschmolzenem Chlorcalcium entwässerten und nochmals destillirten Aether gaben:

0,3315 Aether — 0,208 Wasser und 0,669 Kohlensäure.

8 At. Kohlenstoff	611,48	56,29	55,803
12 — Wasserstoff	74,87	6,89	6,971
4 — Sauerstoff	400,00	36,82	37,226
	1086,35	100,00	100,000.

Aepfelsäure, mit absolutem Alkohol oder mit rauchender Salzsäure lange Zeit hindurch gekocht, verwandelte sich nicht in Fumarsäure oder Fumaräther. Fumarsäureäther, der auf die oben beschriebene Weise aus Fumarsäure dargestellt worden war, verhielt sich genau so wie der eben beschriebene.

Fumaramid:

$C_4 H_2 O_2$, $N_2 H_4$,

wird erhalten, wenn man Fumarsäureäther mit dem Mehrfachen seines Volumens an wässrigem Aetzammoniak übergiesst und damit längere Zeit hindurch in der Kälte in Berührung lässt; es setzt sich dann in glänzend weissen Schuppen ab. Seine Bildung ist daher ganz analog der des Oxamids aus Oxaläther. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich, von siedendem Wasser wird es aufgelöst und setzt sich beim Erkalten zum Theil unverändert wieder ab; längere Zeit hindurch damit in Berührung, verwandelt es sich vollkommen in fumarsaures Ammoniak. Durch ätzende Alkalien wird es beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak, durch Säuren unter Ausscheidung von Fumarsäure zersetzt. Der trocknen Destillation unterworfen, zerlegt es sich unter Entwickelung von Ammoniak, einem krystallinischen Sublimat (wahrscheinlich Maleïnsäure) und einem kohleähnlichen Körper.

0,426 dieses Körpers gaben 0,1335 Wasser und 0,2780 Kohlensäure; ferner wurde von einer qualitativen Stickstoffbestimmung in drei Röhren das Verhältniss des Stickstoffes zur Kohlensäure wie 1:3,9 und in zweien wie 1:4 gefunden.

Diess entspricht:

Digitized by Google

4 At. Kohlenstoff	305,74	42,46	42,37
6 — Wasserstoff	37,44	5,19	5,33
2 — Stickstoff	177,04	24,59	24,53
2 — Sauerstoff	200,00	27,76	27,77
	720,22	100,00	100,00.

Verhalten der äpfelsauren Salze in höherer Temperatur.

Setzt man ein äpfelsaures Salz, das entweder ein Alkali oder eine Erde zur Basis hat, einer Temperatur von 250—300° aus, so verwandelt sich dasselbe, ohne dass dabei irgend eine andere Zersetzung stattfindet, als dass Wasser fortgeht, in ein fumarsaures Salz. Die äpfelsauren Salze erleiden also bei dieser Temperatur eine Metamorphose der einfachsten Art.

Die Fumarsäure in diesen Salzen nachzuweisen, gelingt ausserordentlich leicht, wenn man dieselben in der geringst möglichen Menge siedenden Wassers vertheilt und sie darauf in einem Ueberschusse von Salpetersäure auflöst. Die Fumarsäure krystallisirt dann beim Erkalten in der ihr eigenthümlichen Form heraus. Obwohl die so erhaltene Säure alle Eigenschaften besass, die Pelouze an derselben beobachtet hatte, so habe ich dennoch sie und ein aus ihr dargestelltes Silbersalz der Analyse unterworfen, um mich vor jedem Irrthum zu sichern.

0,2726 Säure gaben 0,0885 Wasser und 0,4115 Kohlensäure.

4 At. Kohlenstoff	305,74	41,84	41,738
4 — Wasserstoff	24,95	3,41	3,609
4 — Sauerstoff	400,00	54,75	54,653
	730,69	100,00	100,000.

0,3735 Silbersalz gaben 0,3205 Chlorsilber = 69,422 p.C. Silberoxyd, und 0,4270 gaben 0,029 Wasser und 0,224 Kohlensäure.

4 At. Kohlenstoff	305,74	14,77	14,505
2 — Wasserstoff	12,48	0,60	0,754
3 — Sauerstoff	300,00	14,49	15,319
1 — Silberoxyd	1451,60	70,14	69,422
	2069,82	100,00	100,000.

Aus der Verwandlung der äpfelsauren Salze in fumarsaure glaubte ich schliessen zu können, dass die Fumarsäure in einem ähnlichen Verhältnisse zur Aepfelsäure stände, wie die

Digitized by Google

Pyro- und Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure stehen; eine Ansicht, die der Versuch jedoch nicht bestätigt hat, denn eine bei 100° gesättigte Auflösung von Fumarsäure in Wasser habe ich einmal während 8 Tagen in einem immerwährenden Kochen erhalten, ohne dass die Fumarsäure dadurch auch nur im geringsten verändert worden wäre; das andere Mal schmolz ich eine ebenfalls bei 100° gesättigte Auflösung von Fumarsäure in eine Glasröhre ein und setzte sie so einer Temperatur von 250°, also einem Drucke von mehr als 15 Atmosphären aus, und die Fumarsäure blieb dadurch nach wie vor unverändert.

LXIV.

Ueber den Säuregehalt verschiedener Weine.

Von

LÜDERSDORFF.

Untersuchungen von Brande, Fontenelle und Anderen haben die Alkoholgehalte der meisten Weine ausgemittelt, und man hat, je nach der Grösse dieser Gehalte, den Werth der Weine bestimmt. Dieser Maassstab hat gegenwärtig indessen, und mit Recht, keine Geltung mehr; denn wie leicht es ist, den Alkoholgehalt künstlich zu erhöhen, wissen die Weinhändler nur allzugut, auch sind die starken Weine jetzt minder beliebt als vor 20—30 Jahren, wo man sich nicht schnell genug in die rosenfarbene Weinlaune versenken konnte.

Während also der Alkoholgehalt in keiner Beziehung mehr über den Werth des Weines entscheidet, ein etwas Mehr oder Weniger also unbedeutsam in die Wage fällt, ist ein anderer Bestandtheil des Weines von viel grösserem Belang. Ich meine indessen nicht die Süssigkeit, nicht das Bouquet, nicht das Schmalzige, denn diess sind Requisiten, die nimmer beisammen sind, in die sich vielmehr die verschiedenen Sorten theilen und die von den Weintrinkern je nach dem individuellen Geschmack als Paniere gegen einander erhoben werden. Ich meine auch nicht das Mousseux, mit dem der spielende Rausch sein Recht behauptet, ich meine vielmehr die — *Säure*; denn wie lebhaft auch jeder Trinker seine Sorte gegen den andern vertheidigen

Digitized by Google

mag, in *diesem* Puncte sind Alle einig, und einstimmig ist der Ruf: *à bas mit der Säure!*

So wenig denkbar aber ein Wein ohne Alkohol ist, eben so wenig denkbar ist er auch ohne Säure, und gerade sie ist es, die in Gemeinschaft mit dem Alkohol den Wein zum Weine macht. Die Säure ist also ein nothwendiger Bestandtheil des Weines; allein sie darf nicht, und zwar viel weniger als irgend einer der anderen Bestandtheile, das Wasser etwa ausgenommen, überwiegend werden, wenn der Wein ein angenehmes Getränk bleiben soll. Der Wein kann also an Alkohol, an Zukker, am Bouquet u. s. w. ärmer oder reicher sein, ohne dass er deshalb entschieden besser oder schlechter wäre; niemals aber kann er reich an Säure sein, ohne entschieden schlecht zu sein.

Dieser Umstand veranlasste mich, den Säuregehalt verschiedener Weine comparativ auszumitteln. Da es indessen nur darauf ankam, den schmeckbaren Gehalt aufzusuchen, ohne die Quantität jeder derjenigen Säuren oder sauren Salze zu bestimmen, die gemeinschaftlich den sauren Geschmack hervorbringen, so erstreckte sich die Ausmittelung nur auf den relativen und summarischen Säuregehalt.

Die relative Messung dieses Säuregehaltes bewirkte ich einfach durch ein Alkali, indem die zur Neutralisation einer und derselben Menge der in Untersuchung genommenen Weine erforderliche Quantität die Stelle bezeichnete, welche jeder Wein seinem Säuregehalt nach in der Reihe der untersuchten Weine einnahm. Das hierbei in Anwendung gebrachte Alkali war ätzendes Ammoniak, und zwar in einem sehr verdünnten Zustande, um die Unterschiede bemerkbarer zu machen. Die Probeflüssigkeit enthielt nämlich nur so viel Ammoniak, um durch 100 Th. derselben 5,2 Th. trockne krystallisirte Weinsteinsäure zu neutralisiren.

Damit eine derartige Vergleichung aber einen wirklichen Maassstab liefern könne, war es nöthig, die Prüfung nicht nur auf wirklich fertige Weine, sondern auch auf Weine von einem und demselben Jahrgange zu beschränken. Und daher bezieht sich die gedachte Vergleichung nur auf 1834ger Weine, und zwar auf solche, die als wirklich diesem Jahrgange angehörig

Digitized by Google

von einer hiesigen reellen Weinhandlung *) garantirt worden sind. Eine Ausnahme hiervon macht der Grüneberger Wein, welcher dem Jahrgange 1835 angehörte, indem garantirter 34ger hier nicht mehr aufzufinden war.

Die der Prüfung unterworfenen Weine waren mit ihren Verkaufspreisen folgende:

a) Französische Weine.

No. 1.	Medoc Bourg., die Flasche	15 Sgr.
— 2.	Haut Sauterne (Riensecq)	1 Thlr. —
— 3.	Haut Bommes	25 —
— 4.	Haut Cerons	17½ —

b) Rheinweine.

No. 5.	Niersteiner	25 Sgr.
— 6.	Forster Riesling	25 —
— 7.	Oppenheimer (Krentz)	1 Thlr.
— 8.	Markebrunner Cabinet	2 —

c) Moselweine.

No. 9.	Zeltinger	12½ Sgr.
— 10.	Pisporter	15 —
— 11.	Brauneberger	20 —
— 12.	Neuberger	25 —
— 13.	Ungsberger	1 Thlr.

d) Würzburger.

No. 14.	Roedelser	15 Sgr.
— 15.	Leistenwein	1 Thlr.

e) Preussische Weine.

No. 16.	Naumburger (weiss)	7½ Sgr.
— 17.	Grüneberger	7½ —

f) Ungarwein.

No. 18.	Tokayer	1 Thlr. 15 Sgr.

Nachdem von jedem dieser Weine das spec. Gewicht be-

*) Milscher & Caspary.

Digitized by Google

stimmt worden war, welches, abgesehen von der Verschiedenheit der Jahrgänge, von den Angaben Brande's meistentheils sehr abweicht, wurde eine gleiche Gewichtsmenge einer jeden Sorte so lange mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der Wein neutral war. Ausserdem wurde von jeder Sorte ein gleiches Gewicht bei 60° R. zur Trockne gebracht und darauf nach 24 Stunden neben concentrirter Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe erhalten, um die Menge des in den Weinen enthaltenen Extractes, das natürlich aus den nicht flüchtigen freien Säuren, den sauren Salzen, aus Zucker, Gummi u. s. w. bestehen musste, zu ermitteln. Und endlich wurden abermals gleiche Quantitäten bis auf ¼ abdestillirt, um die Alkoholgehalte zu bestimmen.

Bei dem Abdampfen der Weine zur Trockne zeigte sich unter einem gewissen Concentrationsgrade eine ziemlich schnell eintretende Verdunkelung der Farbe, die beträchtlich intensiver war, als sie die Concentration des in dem Weine enthaltenen Farbstoffes hervorbringen konnte. Da nun auch der Wärmegrad bei weitem nicht hoch genug war, um Brenzproducte hervorzubringen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der Wein, ausser den freien Säuren und dem freien Alkohol, beide auch mit einander verbunden enthält, und wahrscheinlich als wein- und äpfelsaures Aethyloxyd. Und von diesen dürfte dann namentlich das letztere durch seine Zersetzung zuerst jene Färbung hervorbringen, die bei weiterem Verdampfen in ein tiefes Braun übergeht, zu dessen Entstehung das wohl erst später zersetzte weinsaure Aethyloxyd beiträgt.

Jedenfalls haben diese Salze einen nicht unbedeutenden Antheil an dem eigenthümlichen Wohlgeschmack der Weine, und wahrscheinlich bedingt ihre allmählige Bildung im Laufe der Zeit dasjenige Bouquet, welches wir an älteren Weinen wahrnehmen und das von dem mit der Zeit verschwindenden Bouquet junger Weine unbedingt verschieden ist.

Die trocknen Extracte der Weine waren sämmtlich tiefbraun und in dem Maasse Feuchtigkeit anziehend, dass sie nach wenigen Tagen zu einem dicken Sirup zerflossen. Ziemlich bei allen erschien nach einiger Zeit doppelt-weinsaures Kali in kleinen Krystallen.

Digitized by Google

Die aus obigen Versuchen hervorgegangenen Gewichtsresultate waren folgende:

No.	Sorte.	Spec. Gew.	Erfordert Ammoniak zur Neutralisation in Procenten.	Extract in Procenten.	Alkoholgehalt in Procenten nach Richter.
1.	Medoc Bourg.	0,9960	10,10	1,87	7,43
2.	Haut Sauterne	0,9940	9,27	2,12	9,76
3.	— Bommes	0,9940	9,27	1,75	9,54
4.	— Cerons	0,9940	13,17	2,00	8,49
5.	Niersteiner	0,9971	10,05	1,87	8,82
6.	Forster Riesling	0,9911	9,17	1,75	8,98
7.	Oppenheimer	0,9910	8,48	1,75	9,85
8.	Markebrunner	0,9910	10,12	2,12	9,36
9.	Zeltinger	0,9938	10,94	1,75	7,30
10.	Pisporter	0,9930	10,58	1,75	6,74
11.	Brauneberger	0,9944	10,09	1,50	7,85
12.	Neuberger	0,9960	9,47	1,87	6,74
13.	Ungsberger	0,9977	8,55	1,87	6,75
14.	Roedelser	0,9944	11,76	1,87	8,50
15.	Leistenwein	0,9994	10,90	1,87	7,17
16.	Naumburger	0,9975	15,95	2,25	6,36
17.	Grüneberger	0,9976	15,02	2,12	6,48
18.	Tokayer	1,0201	10,63	10,62	12,06.

Auf die Dreiviertelflasche berechnet, die selbst bei engstem Weinhändlergewissen anstatt 60 doch nur 55 Loth Wein enthält, sind sonach, unberücksichtigt der geringen Unterschiede im spec. Gewicht, nachfolgende absolute Gewichte an Alkohol wie an Extract in derselben enthalten, so wie nachfolgende Quantitäten der oben erwähnten Ammoniakflüssigkeit zur Neutralisation erforderlich.

55 Loth enthalten an absolutem Alkohol und an Extract, und erfordern an Ammoniakflüssigkeit:

No.	Alkohol. Loth.	Extract. Loth.	Ammoniak. Loth.
1	4,08	1,02	5,55
2	5,36	1,16	5,09
3	5,24	0,96	5,09

Digitized by Google

No.	Alkohol. Loth.	Extract. Loth.	Ammoniak. Loth.
4.	4,66	1,10	7,40
5.	4,84	1,02	5,52
6.	4,93	0,96	5,04
7.	5,41	0,96	4,66
8.	5,14	1,16	5,56
9.	4,01	0,96	6,01
10.	3,70	0,96	5,81
11.	4,37	0,82	5,54
12.	3,70	1,02	5,20
13.	3,71	1,02	4,70
14.	4,67	1,02	6,56
15.	3,94	1,02	5,99
16.	3,50	1,23	8,65
17.	3,56	1,16	8,42
18.	6,63	5,84	5,84.

Aus diesen Zusammenstellungen ergiebt sich wieder, dass der Werth eines Weines keineswegs mit seinem Alkoholgehalte im Verhältnisse steht, wohl aber, dass diess, wenn man die hochbesteuerten französischen Weine, so wie die Bouquet- und süssen Weine, also Markebrunner, Leistenwein und Tokayer ausnimmt, umgekehrt vielmehr mit dem *Säuregehalt* der Fall ist. Das Bouquet influirt hierbei zwar sehr bedeutend, allein immer nur, wenn es sich ohne einen zu reichlichen Säuregehalt findet.

Nach dem wachsenden Säuregehalt an einander gereiht, würden die Weine in dieser Art auf einander folgen, wobei die danebenstehenden Preise in fallender Scala mit dem steigenden Säuregehalt wirklich in einem nicht entfernten umgekehrten Verhältnisse stehen.

Oppenheimer	1 Thlr.
Ungsberger	1 —
Forster Riesling	25 Sgr.
Neuberger	25 —
Niersteiner	25 —
Brauneberger	20 —
Pisporter	15 —
Zeltinger	12½ —
Roedelser	15 —
Grüneberger	7½ —
Naumburger	7½ —

Digitized by Google

Alle in Untersuchung genommenen Weine gaben ein Destillat von saurer Reaction, und diese letztere verschwand sogar nicht nach sorgfältiger Rectification, — ein Beweis, dass die Weine Essigsäure enthielten. Der gewonnene Weingeist besass ausserdem im hohen Grade das Bouquet der Weine, welches von den stark aromatischen in Geruch und Geschmack indessen etwas spargelartig und besonders dem Geruche von trocknem *Asparagus decumbens* sehr ähnlich war.

Der bei sämmtlichen Weinen, mit Ausnahme des Tokayers, so geringe Extractgehalt zeigt ferner, wie sehr der Traubensaft durch die Gährung verändert wird; denn wenn man von den erhaltenen Extracten den Weinstein und die übrigen sauren Salze und Säuren hinweg nimmt, so bleibt von den eigentlich extractiven gummosen Bestandtheilen ausserordentlich wenig übrig. Dem reichlichen Extractgehalte des Traubensaftes gegenüber ist diess auffallend, da durch die Gährung nur der Zucker verschwinden könnte. Wahrscheinlich werden aber die extractiven Theile nicht schon durch die Gährung beseitigt, sondern vielmehr erst später in Folge einer allmähligen Oxydation, durch Coaguliren und Ablagern.

Andererseits zeigt der geringe Extractgehalt, dass auf die *ernährende* Beschaffenheit der sauren Weine, wenn man Alkohol und Säure als nicht nährend betrachtet, wenig oder nichts zu geben ist. Und endlich bekundet der Tokayer, den man wohl als Repräsentant der süssen Weine annehmen kann, dass diese eine nicht geringere Menge Säure enthalten als die sauren Weine, dass vielmehr in jenen die Säure nur durch den Zuckergehalt gedeckt ist. Es ist daher auch nicht möglich, durch den Geschmack den Säuregehalt selbst annähernd zu bestimmen, wenn, wie diess bei jüngeren Weinen immer der Fall ist, sich noch Zucker in denselben befindet. Bei älteren kann man indessen schon eher der Zunge vertrauen, und sie weiss unter den zuletzt angeführten Weinen sich sehr wohl zurecht zu finden.

Digitized by Google

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1841.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XXI—XXIV.

Digitized by Google

A.

Ackersäuren, über dieselben, Hermann XXII, 79.

Agalmatolith, über die Verschiedenheit desselben, nebst chemischer Analyse eines chinesischen Bildsteines, Wackenroder XXII, 8.

Aegirin, über denselben, Plantamour XXIV, 300.

Aimé, über die von den Seepflanzen entwickelten Gase XXIV, 499.

Albumin, Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über dasselbe, Fibrin, die weisse Materie der Blutkörperchen und den Käsestoff XXIV, 190. Zusammensetzung desselben, der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreiches, des Gehirns und des Eigelbs, Jones Nw. *) XXIV, 336.

Alkalien, über die Zersetzbarkeit der harnsauren beim Glühen, Lipowitz Nw. XXIV, 64.

Alkohol, über das verschiedene Verhalten der verschiedenen Mischungen aus demselben und Wasser in Bezug auf Dichtigkeit, Kopp Nw. XXIV, 336.

Allanit, Untersuchung desselben, des Orthit, Cerin und Gadolinit, Scheerer Nw. XXII, 383 u. 384. XXII, 449.

Alloxan, über die Bereitung von demselben, dem Alloxantin, thionursaurem Ammoniak, Uramil und Murexid, Gregory XXII, 371. Verhalten desselben beim Sieden mit Wasser, Wöhler und Liebig Nw. XXIV, 64.

Alloxantin, über die Bereitung von demselben, dem Alloxan, thionursaurem Ammoniak, Uramil und Murexid, Gregory XXII, 371.

Aloë, über einige durch die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe entstehende Producte, Schunck Nw. XXIV, 334.

Aluminate, über die Zersetzung der in der Natur vorkommenden, Rose Nw. XXII, 256. Ueber die in der Natur vorkommenden, Rose XXII, 358.

Amilen, chlorwasserstoffsaures, über dasselbe, Cahours XXII, 172; *essigsaures*, über dasselbe, Cahours XXII, 174.

Ammoniak, über das Verhalten der Metalle und einiger Verbindungen derselben zu demselben bei höherer Temperatur, Schrötter Nw. XXII, 512. Einwirkung desselben auf brennende Kohlen; Bildung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak und Entwickelung von Wasserstoffgas, Langlois XXIII, 232. Bemerkung über die Zersezzung desselben durch die Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff, Pelouze XXIII, 499. *Anilsaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 218; *cuminsaures*, über dasselbe, Gerhardt und Cahours XXIII, 335; *cyanwasserstoffsaures*, Einwirkung des Ammoniakgases auf brennende Kohlen; Bildung von demselben und Entwickelung von Wasserstoffgas, Langlois XXIII, 292; *mellithsaures*, über die

*) Nw. bedeutet Literarische Nachweisungen.

Digitized by Google

Metamorphose desselben in höherer Temperatur, Wöhler Nw. XXIII, 192. 210. *Pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 217. Ueber dasselbe, Marchand XXIII, 369; *thionursaures*, über die Bereitung von demselben, dem Alloxan, Alloxantin, Uramil und Murexid, Gregory XXII, 371.

Ammonium, über zwei krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefel, Fritzsche XXIV, 460.

Analcim, über denselben, Thomson XXII, 431. Vorkommen desselben, Leonhard XXIV, 406. Analyse desselben, Leonhard XXIV, 410.

Anemonin, Zusammensetzung desselben, Fehling Nw. XXIV, 64.

Anilsäure, über dieselbe, Dumas XXIV, 211.

Animalische Stoffe, über die Eigenschaft derselben, Jodsäure zu zersetzen und das Jod daraus abzuscheiden, Simon und Langouné XXII, 376.

Anisäther, über denselben, Cahours XXIV, 351.

Anisoïn, über dasselbe, Cahours XXIV, 344.

Anisöl, über dasselbe, das Fenchelöl und Sternanisöl, Cahours XXIV, 337. Wirkung des Chlors auf dasselbe, Cahours XXIV, 342. Wirkung der Schwefelsäure auf dasselbe, Cahours XXIV, 344. Von der Wirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Cahours XXIV, 347. *Festes*, über dasselbe, das Fuselöl der Kartoffeln, das Sternanisöl und das Fenchelöl, Cahours XXII, 58.

Anissalpetersäure, über dieselbe, Cahours XXIV, 355.

Anissäure, über dieselbe, Cahours XXIV, 348. Zersetzung der krystallisirten bei Gegenwart eines Ueberschusses von Basis, Cahours XXIV, 352.

Anitrohumussäure, über dieselbe, Hermann XXII, 65.

Anthosiderit, über denselben, eine neue Mineralspecies aus Brasilien, Hausmann und Wöhler XXII, 412.

Anthracite, über die Elementarzusammensetzung einiger, Jacquelain XXII, 27.

Anthranilsäure, über dieselbe, Fritzsche XXIII, 76. Ueber Darstellung und Zusammensetzung derselben, Nw. XXIV, 334.

Antimonchlorid, Verfahren zur Bestimmung und Erkennung desselben und des Antimonsuperchlorids, Levol XXIV, 253.

Antimonoxyd, über dasselbe, Rose XXIV, 56.

Antimonsuperchlorid, Verfahren zur Bestimmung und Erkennung desselben und des Antimonchlorids, Levol XXIV, 253.

Aepfelsäure, Darstellung derselben, Wackenroder Nw. XXII, 512. Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 205. Ueber die Constitution derselben, ihrer Salze und über das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur, Hagen XXIV, 468.

Apfelsinenöl, Zusammensetzung desselben, Nw. XXIV, 335.

Arsenige Säure, neue Verbindung von derselben und Schwefelsäure, Schafhäutl XXIII, 298.

Arsenikwasserstoffgas, Bemerkungen über dasselbe, Rose XXII, 362.

Digitized by Google

Asbest, über die Zusammensetzung des vom Schwarzenstein im Zillerthale, Meitzendorff Nw. XXIII, 512.
Aether, Wirkung desselben auf Jodkalium u. Jodblei, Vogel XXII, 148.
Atomentheorie, Untersuchungen über einige Gegenstände aus dem Gebiete derselben, Marchand und Scheerer XXIV, 129.
Atomistische Chemie, über dieselbe, Biot XXII, 321.
Atomvolumen, über dasselbe, den Isomorphismus und das spec. Gewicht, Kopp Nw. XXII, 64.
Avequin, üb. die wachsartige Substanz des Zuckerrohres XXII, 238. Ueb. die Bildung des Kesselsteines in den Zuckerkesseln XXIV, 168.

B.

Balascheff, v., über das Dörren des Holzes XXIV, 116.
Baryt, cuminsaurer, über denselben, Gerhardt und Cahours XXIII, 332; *önanthylsaurer*, über denselben, Tilley XXIV, 241; *pikrinsalpetersaurer*, üb. denselben, Marchand XXIII, 370. Ueber denselben, Dumas XXIV, 219; *sulfocamphersaurer*, über denselben, Delalande XXIV, 188.
Batrachit, über die Zusammensetzung desselben, Rammelsberg Nw. XXII, 384.
Baumöl, verhältnissmässige Leuchtkraft desselben und des raffinirten Rüböles XXIV, 334.
Becquerel, Edm., u. Cahours, Aug., Untersuchung über das Refractionsvermögen der Flüssigkeiten XXIII, 129.
Benzoësäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 204.
Benzoylverbindungen, über stickstoff- und schwefelhaltige, Laurent Nw. XXIV, 64.
Berichtigung, physikalisch-historische, Suckow XXIV, 418.
Bernsteinsäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 204.
Bernsteinunterschwefelsäure, über dieselbe, Fehling Nw. XXIV, 64.
Berzelius, üb. verschiedene Gegenstände d. neuern Chemie XXIII, 228.
Bibromisatin, üb. dasselbe und das Bichlorisatin, Erdmann XXIV, 7.
Bibromisatyd, über dasselbe, Erdmann XXII, 262.
Bichlorindin, über dasselbe, Erdmann XXII, 265.
Bichlorisatin, üb. dasselbe und das Bibromisatin, Erdmann XXIV, 7.
Bichlorisatyd, über dasselbe, Erdmann XXII, 262. XXIV, 9.
Bichlorisatydsäure, über dieselbe, Erdmann XXII, 268.
Biewend, Ed., chemische Notizen XXIII, 248.
Bildstein, chinesischer, über die Verschiedenheit des Agalmatoliths, nebst chemischer Analyse eines chinesischen Bildsteines, Wackenroder XXII, 8.
Biot, über die atomistische Chemie XXII, 321.
Blei, Legirung von Eisen mit demselben, Biewend XXIII, 252.
Bleichen, über die Theorie desselben, Salpeterbildung, Inkrustation der Dampfkessel, Bild. von Cyanüren, Kuhlmann Nw. XXIII, 320.
Bleichsalze, über dieselben, Detmer Nw. XXIII, 320.

Digitized by Google

Bleioxyd, über geschmolzenes, Biewend XXIII, 250; *anilsaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 214; *doppelt-basisches anilsaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 215; *anderthalb-basisches anilsaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 215; *anissaures*, Analyse desselben, Cahours XXIV, 351; *kohlensaures*, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 417. Dasselbe mit schwefelsaurem Bleioxyd, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 418. Dasselbe mit schwefelsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 420; *phosphorsaures*, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 419. Dasselbe mit chromsaurem Bleioxyd, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 421; *schwefelsaures*, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 417. Dasselbe mit Kupferoxyd, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 417. Dasselbe mit 3 At. kohlensaurem Bleioxyd, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 418. Krystalle von künstlichem, Kuhlmann Nw. XXIV, 64; *sulfocamphinsaures*, über dasselbe, Delalande XXIV, 187; *vanadinsaures*, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 421; *xanthinsaures*, über dasselbe, Couërbe XXIII, 107.

Bleiweiss, üb. dasselbe u. Bleiweissfabrication, Schubarth XXIV, 328.

Bleiweissfabrication, Birminghamer Verfahren zu derselben XXII, 374.

Blut, die Farbstoffe desselben, Simon XXII, 109. Untersuchung von demselben und einiger pathologischen und normalen Se- und Excrete, Simon XXII, 116. Zur Analyse desselben, Simon Nw. XXIII, 320.

Blutkörperchen, Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über die weisse Materie derselben, das Albumin, Fibrin und den Käsestoff XXIV, 190.

Blutlaugensalz, über die Darstellung und Bildung desselben, Liebig Nw. XXIII, 320.

Boussingault, Bemerkungen üb. die Zusammensetzung des Leimsüss und der Leimsüssalpetersäure XXII, 220. Untersuchung über die Luft, welche in den Poren des Schnees enthalten ist XXIII, 237. Ueber die Zusammensetzung des Leimzuckers und der Leimzuckersalpetersäure XXIV, 173. S. auch Dumas.

Boutron-Charlard u. Frémy, üb. d. Milchgährung XXIV, 45 u. 364.

Brandes, Rud. u. Wilhelm, Beiträge zur mineralogischen Kenntniss des Teutoburger Waldes und des Wesergebirges XXIII, 479.

Braunkohlenasche, über dieselbe und über alkalische Reaction des Gipses, Biewend XXIII, 252.

Brenzweinsäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 205.

Bromanisal, über dasselbe, Cahours XXIV, 541.

Brom-Cuminol, über dasselbe, Gerhardt u. Cahours XXIII, 343.

Bromsäure, über dieselbe und ihre Salze, Rammelsberg XXII, 364 und Nw. XXIII, 192.

Bromtereben, über dasselbe, Deville XXII, 92.

Bromwasserstoff-Camphen, über dasselbe, Deville XXII, 95.

Bromwasserstoff-Tereben, über dasselbe, Deville XXII, 87.

Digitized by Google

C.

Cacaobutter, Untersuchung derselben und des Palmöles, Stenhouse Nw. XXII, 64 und 124.

Cahours, Aug., über das Fuselöl der Kartoffeln, das feste Anisöl, das Sternanisöl und das Fenchelöl XXII, 58. Ueber das Fuselöl der Kartoffeln XXII, 171. Ueber das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl XXIV, 337. S. auch Gerhardt und Becquerel.

Calcium, Darstellung desselben, Hare XXIV, 383.

Camphen, über dasselbe, Deville XXII, 94.

Campher, über die Einwirkung des Kali's auf denselben, Delalande XXIII, 387.

Camphersäure, über die Wirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die wasserfreie, Walter XXII, 180.

Camphilen, über dasselbe, Deville XXII, 164.

Camphogen, über eine neue von demselben abgeleitete Säure, Delalande XXIV, 185.

Campholen, über dasselbe, Delalande XXIII, 391.

Campholon, über dasselbe, Delalande XXIII, 392.

Campholsäure, über dieselbe, Delalande XXIII, 387.

Cap u. Henry, Versuche, um die Existenz des milchsauren Harnstoffes in dem normalen Harne des Menschen nachzuweisen XXIV, 227.

Capaun, C. F., über die Darstellung des Goldpurpurs XXII, 152.

Capillarität, über die der flüssigen Körper bei verschiedenen Temperaturen, Frankenheim und Sondhauss XXIII, 401. Ueber dieselbe, Oersted XXIII, 472.

Carvacrol, über dasselbe, Schweizer XXIV, 263 und 271.

Carven, über dasselbe, Schweizer XXIV, 263 und 267; *chlorwasserstoffsaures*, über dasselbe, Schweizer XXIV, 268.

Caryophyllin, Beitrag zur Kenntniss desselben, Mylius XXII, 105.

Catechu, über dasselbe, Zwenger Nw. XXIII, 192. Ueber die Zusammensetzung desselben, Hagen Nw. XXIII, 192.

Catechusäure, Eigenschaften derselben, nach Untersuchungen von Wackenroder, Nw. XXIII, 192. Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 210.

Cedernöl, üb. das krystallisirte und das flüssige, Walter XXIV, 232.

Cedren, über dasselbe, Walter XXIV, 234.

Cement, Untersuchungen über die verschiedenen Eigenthümlichkeiten, welche die Steine, die denselben und hydraulischen Kalk enthalten, durch unvollständiges Brennen annehmen können; eingeleitet durch Bemerkungen über die anomalen Kalkarten, welche den Uebergang von den stark hydraulischen Kalkarten zu den Cementen bilden, Vicat XXII, 251.

Cementsteine, über den Kalkstein vom Krienberg bei Rüdersdorf und einige Cementsteine, Meyer XXII, 405.

Cerin, Untersuchung desselben, des Allanit, Orthit und Gadolinit, Scheerer XXII, 449.

Digitized by Google

Cerosin, über die Zusammensetzung desselben, Duma XXII, 242.
Chabazit, über denselben, Thomson XXII, 428.
Chemie, üb. verschiedene Gegenstände d. neuern, Berzelius XXIII, 228.
Chevreul, üb. die Zusammensetzung der Wolle, die Theorie ihrer Entfettung und einige von ihrer nähern Zusammensetzung abhängende Eigenschaften, welche auf die industrielle Benutzung derselben Einfluss haben XXII, 227.
Chinasäure, Krystallisation derselben, Wackenroder XXIII, 205. Ueb. die Eigenschaften derselben, Wackenroder Nw. XXIII, 320.
Chlor, üb. die Verbindungen des Schwefels mit demselben, Marchand XXII, 507. Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen desselben, Millon XXIII, 295.
Chloramilen, essigsaures, über dasselbe, Cahours XXII, 176.
Chloranil, über dasselbe, Erdmann XXII, 279.
Chloranilam, über dasselbe, Erdmann XXII, 290.
Chloranilammon, über dasselbe, Erdmann XXII, 287.
Chloranilsäure, über dieselbe, Erdmann XXII, 282.
Chloranilsäurehydrat, über dasselbe, Erdmann XXII, 284.
Chlorcamphen, über dasselbe, Deville XXII, 97.
Chlorcarven, über dasselbe, Schweizer XXIV, 270.
Chlorcolophen, über dasselbe, Deville XXII, 162.
Chlor-Cuminol, über dasselbe, Gerhardt u. Cahours XXIII, 339.
Chlorhydrat-Krystalle, Biewend XXIII, 249.
Chloride, über die Verbindungen der flüchtigen mit Ammoniak und üb. ihre Zusammensetzungsweise, Rose XXII, 499 u. Nw. XXIII, 192.
Chlorindin, über dasselbe, Erdmann XXII, 265.
Chlorindopten, gechlortes, über dasselbe, Erdmann XXII, 275.
Chlorindoptensäure, gechlorte, über dieselbe, Erdmann XXII, 276.
Chlorisatin, über dasselbe, Erdmann XXIV, 5.
Chlorisatyd, über dasselbe, Erdmann XXII, 261. XXIV, 6.
Chlorkalium, über die Verbindung des Cyanquecksilbers mit demselben, Longchamp XXIII, 247.
Chloroxaläther, über denselben und die von ihm abgeleiteten Körper, Malaguti XXII, 199. Wirkung des trocknen Ammoniakgases auf denselben, Malaguti XXII, 203. Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf denselben, Malaguti XXII, 210. Wirkung des Alkohols auf denselben, Malaguti XXII, 211. Wirkung der Alkalien auf denselben, Malaguti XXII, 215.
Chloroxalweinsäure, Bereitung derselben, Malaguti XXII, 208. Eigenschaften und Analyse derselben, Malaguti XXII, 208.
Chloroxamethan, Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf dasselbe, Malaguti XXII, 206.
Chlortereben, über dasselbe, Deville XXII, 90.
Chlorwasserstoff-Chloramilen, gechlortes, über dasselbe, Cahours XXII, 173.
Chlorwasserstoff-Colophen, über dasselbe, Deville XXII, 162.
Chlorwasserstoff-Terebene, über dieselben, Deville XXII, 85.

Digitized by Google

Choron, über eine neue Art, die käuflichen chlorsauren Salze zu prüfen XXIV, 61.
Chromsäure, über dieselbe, Jacobson XXIII, 467.
Chromsulfuret, über dasselbe, Harten Nw. XXIII, 192.
Chrysanilsäure, über dieselbe, Fritzsche XXIII, 70.
Chylus, Analyse desselben und der Lymphe, Recs XXIII, 399.
Cinnamen, über dasselbe, Gerhardt u. Cahours XXIII, 351.
Citronensäure, über die Umwandlung derselben, der Weinstein-, Schleim- und Gallussäure durch die Superoxyde des Bleies und Mangans, Persoz XXIII, 54. Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten, Marchand XXIII, 60. Krystallform derselben, Wakkenroder XXIII, 206.
Cluthalit, über denselben, Thomson XXII, 431.
Cocons, künstliche Färbung derselben XXIII, 127.
Colophen, über dasselbe, Deville XXII, 158.
Colophilen, über dasselbe, Deville XXII, 165.
Copaivabalsam, Untersuchung eines Harzes aus demselben, Fehling Nw. XXIV, 336.
Couërbe, über den Schwefelkohlenstoff XXIII, 83.
Cumen, dasselbe erzeugt durch Zersetzung der Cuminsäure, Gerhardt u. Cahours XXIII, 343.
Cumināther, über denselben, Gerhardt und Cahours XXIII, 335.
Cuminol, über dasselbe, Gerhardt und Cahours XXIII, 326. Bemerkungen über die Constitution desselben und der von ihm abgeleiteten Körper, Gerhardt und Cahours XXIII, 353.
Cuminsäure, über dieselbe, Gerhardt und Cahours XXIII, 329.
Cyan, üb. die Verbindungen desselben mit Schwefelwasserstoff, Völckel Nw. XXIV, 64.
Cyanquecksilber, über die Verbindung desselben mit Chlorkalium, Longchamp XXIII, 247.
Cyanurin, Beobachtung desselben, Simon XXII, 120.
Cymen, ein Kohlenwasserstoff des römischen Kümmelöles, Gerhardt und Cahours XXIII, 355.

D.

Damascirung, über die von Gold und Silber und die Schweissbarkeit der Metalle, Fournet XXII, 437.
Delalande, Bereitung der wasserfreien Phosphorsäure XXIII, 300. Ueber die Einwirkung des Kali's auf Campher XXIII, 387. Ueber eine neue, vom Camphogen abgeleitete Säure XXIV, 185.
De la Rive, über das Licht der voltaischen Säule XXIV, 412.
Detmer, über bleichende Salze XXIV, 123.
Deville, H., über das Terpentinöl XXII, 81. 158. Ueber die Bestimmung des Refractionsindex einiger zur organischen Chemie gehörigen Körper XXIII, 134.

Digitized by Google

Diamant, über die bei der Verbrennung desselben zurückbleibende Asche, Petzholdt XXIII, 475. S. auch *Kohlenstoff (Atomgewicht desselben)*.

Diarrhoea infantium, Resultate der Untersuchung der bei derselben excernirten Flüssigkeit u. s. w., Landerer XXIV, 62.

Dryobalanops camphora, Auszug einer Abhandlung des Hrn. Pelouze über die ätherischen Oele im Allgemeinen und besonders über die Oele desselben XXII, 379.

Dufresnoy, Beschreibung des Greenovits XXIII, 281.

Dumas, J., über die Zusammensetzung des Cerosins XXII, 242. Ueber den Indigo XXIV, 193. Dumas und Stass, über das wahre Atomgewicht der Kohle XXII, 300. Dumas und Boussingault, Untersuchungen über die wahre Zusammensetzung der atmosphärischen Luft XXIV, 65.

Dupasquier, Alphonse, über die freiwillige Bildung der Schwefelsäure bei den Schwefelquellen XXIV, 294.

E.

Ebelmen, über die Wärmemenge, die sich bei der Verbrennung der Kohle und des Kohlenoxydgases entwickelt XXII, 190.

Effloresciren, über das der Mauern und ähnliche Erscheinungen, Kuhlmann XXIII, 308.

Eichengerbsäure, über die Idiotypie derselben, Wackenroder XXIV, 25. Ueber die Metamorphose derselben in ihrer wässrigen Lösung, Wackenroder XXIV, 28.

Eigelb, Zusammensetzung desselben, der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreiches, des Albumins und des Gehirns, Jonas Nw. XXIV, 336.

Eisen, über eine neue Verbindung desselben mit Sauerstoff, Frémy XXII, 446. Legirung desselben mit Blei, Biewend XXIII, 258. Bestimmung des Schwefels bei der Analyse desselben, Van der Bröck XXIV, 381.

Eisenbaum, über die Natur desselben, Mulder XXII, 41.

Eisenoxydul, dasselbe und Manganoxydul in Chlorgas, Nw. XXIV, 335; *kohlensaures*, Darstellung desselben, Brandes Nw. XXII, 512; *wasserfreies kieselsaures*, über dasselbe XXII, 372.

Eisenperidot, Analyse desselben, Fellenberg XXII, 256.

Eisenpräparate, über einige, Schmidt Nw. XXII, 64.

Eisensubsulphat, Notiz über ein natürliches aus Chili, Prideaux XXIV, 127.

Eiweisstoff, s. *Albumin*.

Elektrolysis, über die secundärer Verbindungen, Daniell Nw. XXII, 64.

Elsner, L., über Darstellung der Metalle auf nassem Wege und über die Vervielfältigung vertieft gravirter Kupferplatten durch Galvanismus XXII, 339. Ueber die Methode der Vergoldung auf nassem

Digitized by Google

Wege XXIII, 148. Entwickelung einer sehr einfachen Formel, besonders zum Gebrauch für Anfänger des krystallographischen Studiums geeignet, nach welcher schon aus jeder krystallographischen Grundform die grösstmöglichste Anzahl gleichartiger Flächen sich bestimmen lässt, die in den respectiven Systemen vorkommen können XXIII, 442. Chemische Untersuchung über die blaue Färbung des Ultramarins XXIV, 385.

Erde, die Quantitätsverhältnisse der unzerlegten Stoffe und das spec. Gewicht derselben, Karsten XXII, 490.

Erdmann, O. Linné, Untersuchungen über den Indigo. Zweite Abhandlung XXII, 257. Dritte Abhandlung XXIV, 1. Erdmann u. Marchand, über das Atomgewicht des Kohlenstoffes XXIII, 159.

Essigätherbildung, Berichtigung der angeblichen aus Essigsäure, Marchand XXII, 256.

Euchron, über dasselbe, Wöhler XXIII, 221.

Euchronsäure, über dieselbe, Wöhler XXIII, 219.

F.

Farbe, rosenrothe, aus Galläpfeln XXII, 448; *lebhaft grüne* XXII, 448.

Faserstoff, Umwandlung desselben in Eiweiss XXIII, 128. S. auch *Fibrin*.

Feldspath, Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung desselben und anderer verwandter Gattungen, Nw. XXIII, 512.

Feldspathe, Beiträge zur nähern Kenntniss derselben, Abich Nw. XXII, 384.

Fenchelöl, über dasselbe, das Fuselöl der Kartoffeln, das feste Anisöl und das Sternanisöl, Cahours XXII, 58. Ueber dasselbe, das Sternanisöl und Anisöl, Cahours XXIV, 337. Wirkung des Stickstoffoxyds auf den flüchtigsten Theil desselben, Cahours XXIV, 361.

Fermentoleum quercus, über dasselbe, Bley Nw. XXIV, 64.

Fette, Verhalten derselben gegen Metalloxyde, Seifen und Pflaster, Liebig Nw. XXIII, 192.

Fette Säuren, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben, Bromeis Nw. XXIII, 192.

Fibrin, Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über dasselbe, das Albumin, die weisse Materie der Blutkörperchen und den Käsestoff XXIV, 190.

Fichtelit, über denselben, Bromeis Nw. XXIII, 192.

Fleischspeisen, über die Erhaltung derselben, Gannal XXIII, 305.

Formel, Entwickelung einer sehr einfachen, besonders zum Gebrauch für Anfänger des krystallographischen Studiums geeignet, nach welcher schon aus jeder krystallographischen Grundform die grösstmöglichste Anzahl gleichartiger Flächen sich bestimmen lässt, die in den respectiven Systemen vorkommen können, Elsner XXIII, 442.

Fossiles Wachs, über eins aus Gallicien, Walter XXII, 161.

Digitized by Google

Fournet, J., über die Schweissbarkeit der Metalle und die Damascirung von Gold und Silber XXII, 437.

Frankenheim und **Sondhauss**, über die Capillarität der flüssigen Körper bei verschiedenen Temperaturen XXIII, 401.

Frémy, E., üb. eine neue Säure aus dem Palmöle XXII, 120. Ueber die chem. Zusammensetzung des menschlichen Gehirns XXII, 224. Ueber eine neue Verbindung des Eisens mit Sauerstoff XXII, 446. S. auch **Boutron-Charlard**.

Fritzsche, J., über salpetrige Säure und ihre Verbindung mit Salpetersäure XXII, 14. Ueber die Producte der Einwirkung des Kali's auf das Indigblau XXIII, 67. Ueber ein besonderes Verhalten des bromsauren Kali's XXIV, 285. Ueber zwei krystallisirte Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel XXIV, 460.

Fumaramid XXIV,

Fumarolen, über dieselben, **Melloni** und **Piria** XXII, 52.

Fuselöl, über das der Kartoffeln, das feste Anisöl, das Sternanisöl u. das Fenchelöl, **Cahours** XXII, 58. Ueber das der Kartoffeln, **Cahours** XXII, 171. Umwandlung des der Kartoffeln in Valeriansäure, **Cahours** XXII, 177.

G.

Gadolinit, Untersuchung desselben, des Allanit, Orthit und Cerin, **Scheerer** XXII, 449.

Gallus, Färben mit demselben und dem Silber XXII, 510.

Gallusäpfel, existirt in denselben ein Ferment, welches fähig ist, den Zucker in Alkohol umzuwandeln? **Larocque** XXIV, 43.

Gallusgährung, Untersuchung des Einflusses gewisser chemischer Agentien auf dieselbe, ihr Verhältniss zur Weingährung und zur faulen Gährung, **Larocque** XXIV, 36.

Gallussäure, über die Umwandlung derselben, der Weinstein-, Citronen- und Schleimsäure durch die Superoxyde des Bleies und Mangans, **Persoz** XXIII, 54. Krystallform derselben, **Wackenroder** XXIII, 209. Zur Geschichte derselben, **Larocque** XXIV, 34.

Galvanische Säule, neue XXIII, 313. Ueber eine neue Construction derselben, **Bunsen** Nw. XXIV, 64.

Galvanismus, über Darstellung der Metalle auf nassem Wege und über die Vervielfältigung vertieft gravirter Kupferplatten durch denselben, **Elsner** XXII, 339.

Galvanoplastik, ein paar neue Experimente derselben, **Maximilian**, Herzog von **Leuchtenberg** XXIII, 143. Praktische Beiträge zu derselben, **Schubert** XXIII, 190. Beitrag zu derselben, **Marchand** XXIII, 466. Beiträge zu derselben, **Gerlach** XXIV, 100.

Galvanoplastisches Verfahren, über eine Vervollkommnung desselben, **Osann** XXIII, 316.

Gannal, über die Erhaltung der Fleischspeisen XXIII, 805.

Digitized by Google

Gase, über die von den Seepflanzen entwickelten, Aimé XXIV, 439.
Gehirn, üb. die chemische Zusammensetzung des menschlichen, Frémy XXII, 224. Zusammensetzung desselben, der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreiches, des Albumins und des Eigelbs, Jones Nw. XXIV, 336.
Geokronit, Untersuchung desselben und des Hydrophit, zweier neuen schwedischen Mineralien, Svanberg Nw. XXII, 384.
Gerbstoff, kann sich derselbe unter mehrfachen Einflüssen in Gallussäure umwandeln? Larocque XXIV, 42.
Gerhardt, Ch., u. Cahours, A., chemische Untersuchungen über die ätherischen Oele XXII, 60. Ueb. die ätherischen Oele XXIII, 321.
Gerlach, C. A., Beiträge zur Galvanoplastik XXIV, 100.
Gichtgase, über dieselben und deren Benutzung XXII, 389.
Gips, über Braunkohlenasche und über alkalische Reaction desselben, Biewend XXIII, 252. Ueber Schwefelsäurebereitung aus demselben, Thaulow XXIV, 336.
Glocker, E. F. v., Meteorsteinfall in Schlesien XXIII, 285.
Glottalit, über denselben, Thomson XXII, 428.
Gold, über das Muttergestein desselben in der Provinz Minas in Brasilien XXIII, 282.
Goldpurpur, üb. die Darstellung desselben, Capaun XXII, 152. Darstellung desselben, Bolley Nw. XXIV, 335.
Greenovit, Beschreibung desselben, Dufresnoy XXIII, 281.
Gregory, über die Bereitung von Alloxan, Alloxantin, thionursaurem Ammoniak, Uramil und Murexid XXII, 371. Ueber die Präexistenz von Harnstoff in der Harnsäure XXII, 373.
Grubenwässer, Untersuchung eines neu entstandenen natürlichen Silicates und Versuche zur Erklärung seiner Bildung und des Kieselsäuregehaltes von denselben, Kersten XXII, 1.
Guajacsäure, über dieselbe, Thierry XXIV, 333.
Guano, über die Zusammensetzung desselben, Nw. XXIII, 192.
Guaranin, üb. die Zusammensetzung desselben, Martius Nw. XXII, 64.
Guarana, chemische Untersuchung desselben, Berthemot und Dechastelus Nw. XXII, 64.
Gusseisen, über die Zerstörung desselben und des Schmiedeeisens im Wasser, Mallet XXII, 352.

H.

Hämaphäin, über dasselbe, Simon XXII, 118.
Hagen, Robert, über die Constitution der Aepfelsäure, ihrer Salze u. üb. das Verhalten der letzteren in höherer Temperatur XXIV, 468.
Harmalin, über dasselbe, Göbel Nw. XXIV, 64.
Harn, Untersuchungen desselben, Simon XXII, 118; *diabetischer*, über denselben, Simon XXII, 119. Untersuchung eines eiterhaltigen, Brandes Nw. XXIV, 336.

Digitized by Google

Harnsäure, über die Löslichkeit derselben, Lipowitz Nw. XXIV, 64.
Harnstoff, über die Präexistenz von demselben in der Harnsäure, Gregory XXII, 373. Methode zur Darstellung desselben, Liebig Nw. XXIII, 320; *milchsaurer*, Versuche, um die Existenz desselben in dem normalen Harne des Menschen nachzuweisen, Cap und Henry XXIV, 227.
Harting, P., Grenzen der Empfindlichkeit einiger Reagentien XXII, 45.
Harze, Bemerkungen über einige, Rose Nw. XXIV, 336.
Hausmann, J. Fr. L., und Wöhler, F., über den Anthosiderit, eine neue Mineralspecies aus Brasilien XXII, 412.
Henry, s. Cap.
Hermann, R., Untersuchungen über den Moder XXII, 65. Ueber neunachtelkohlensaures Kali und Natron XXII, 442. Ueber Ural-Orthit und Irit, zwei neue Mineralien XXIII, 273. Untersuchungen über den Moder XXIII, 375.
Hervy, Osmin, vergleichende Untersuchung des auf den Antillen u. des in Frankreich gewachsenen Zuckerrohres nebst Betrachtungen über die Zuckerfabrication XXIV, 157.
Hesperidin, über dasselbe, Jonas Nw. XXIV, 336.
Hess, G. H., über Thermoneutralität und damit verwandte Gegenstände XXII, 185. Ueber J. B. Richter's Arbeiten XXIV, 420.
Heulandit, über denselben und den Stilbit, Thomson XXII, 432.
Holz, Ueberblick der chemischen Verhältnisse des geistigen Productes der trocknen Destillation desselben, Schweizer XXIII, 1. Ueber das Dörren desselben, v. Balascheff XXIV, 116.
Holzäther, essigsaurer, Verhalten desselben zu Kali, Kalium und Schwefelsäure, Schweizer XXIII, 39.
Holzgeist, über denselben, Schweizer XXIII, 4. Einwirkung der Schwefelsäure auf denselben bei höherer Temperatur, Schweizer XXIII, 8. Einwirkung des Chlors auf denselben, Schweizer XXIII, 11.
Holzgeistchloral, über dasselbe, Schweizer XXIII, 13.
Holzspiritus, über denselben, Schweizer XXIII, 3.
Holzhumussäure, über dieselbe, Hermann XXII, 69.
Hopfensprossen, chem. Untersuchung derselben, Leroy Nw. XXIII, 320.
Humin, über das Vorkommen desselben und der Huminsäure im Pflanzenreiche, Lucas Nw. XXII, 384.
Huminsäure, über das Vorkommen derselben und des Humins im Pflanzenreiche, Lucas Nw. XXII, 384. Ueber die Idiotypie derselben, Wackenroder XXIV, 22.
Humussäure, Charakteristik derselben, Hermann XXII, 65.
Hydraulischer Kalk, Untersuchungen über die verschiedenen Eigenthümlichkeiten, welche die Steine, die denselben und Cement enthalten, durch unvollständiges Brennen annehmen können; eingeleitet durch Bemerkungen über die anomalen Kalkarten, welche den Uebergang von den stark hydraulischen Kalkarten zu den Cementen bilden, Vicat XXII, 251.

Digitized by Google

Hydrophit, Untersuchung desselben und des Geokronit, Svanberg Nw. XXII, 384.

I.

Jacobson, über die Chromsäure XXIII, 467.

Jacquelain, Bemerkungen über die Krystallisation des Platins, nebst Modificationen in der Bearbeitung dieses Metalles XXII, 22. Ueber die Elementarzusammensetzung einiger Anthracite XXII, 27.

Idiotypie, über die unkrystallinischer organischer Körper, insbesondere der Eichengerbsäure u. Huminsäure, Wackenroder XXIV, 18.

Jerichau, über eine besondere Art von Schwingungen XXIII, 469. Ueber einen neuen Wärmemesser XXIII, 470.

Indigblau, über die Producte der Einwirkung des Kali's auf dasselbe, Fritzsche XXIII, 67. Ueber dasselbe, Erdmann XXIV, 3. Einwirkung des Bleisuperoxyds und der Chromsäure auf dasselbe, Erdmann XXIV, 9. Ueber dasselbe, Dumas XXIV, 193.

Indigo, Untersuchungen über denselben, Erdmann XXII, 257. Untersuchungen über denselben, Erdmann XXIV, 1. Ueber denselben, Dumas XXIV, 193.

Indigsalpetersäure, s. *Anilsäure*.

Indigschwefelsäure, über dieselbe, Dumas XXIV, 200.

Indigweiss, über dasselbe, Dumas XXIV, 197.

Inkrustation, über die der Dampfkessel, Salpeterbildung, Theorie des Bleichens, Bildung von Cyanüren, Kuhlmann Nw. XXIII, 320.

Inulin, üb. die Zusammensetzung desselben, Parnell Nw. XXIV, 335.

Jod, Wirkung desselben auf chlorsaures Kali, Millon XXIII, 259.

Jodkalium, über die Einwirkung des Salmiaks auf dasselbe und über eine eigenthümliche Art, das Jodsalz als Arzneimittel zu äusserlichem Gebrauche anzuwenden, Vogel XXII, 144. Wirkung anderer Chlorverbindungen auf dasselbe, Vogel XXII, 149. *Officinelles* und Phosphorsäure, Nw. XXIV, 330.

Jodsäure, über die Eigenschaft animalischer Stoffe, dieselbe zu zersetzen und das Jod daraus abzuscheiden, Simon und Langonné XXII, 376.

Jodwasserstoff-Camphen, über dasselbe, Deville XXII, 96.

Jodwasserstoff-Terebene, über dieselben, Deville XXII, 88.

Johnston, J., über die Zusammensetzung des Pigotits, die mudesige Säure und die Mudesinsäure XXII, 182. Ueber das Sarcocollaharz XXIII, 397.

Irit, über denselben und den Uralorthit, zwei neue Mineralien, Hermann XXIII, 273.

Isatin, über dasselbe, Erdmann XXIV, 11.

Isatinsäure, über dieselbe, Erdmann XXIV, 13.

Isatyd, über dasselbe, Erdmann XXIV, 15.

Digitized by Google

Isomorphismus, über denselben, das Atomvolumen und spec. Gewicht, Kopp Nw. XXII, 64. Ueber die analogen Verbindungen ohne Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile, Kopp Nw. XXIV, 336.

K.

Kaffeebohnen, zur Kenntniss derselben, Bolle Nw. XXIII, 320.
Kakodylreihe, Untersuchungen über dieselbe, Bunsen Nw. XXII, 384.
Kali, über neunachtelkohlensaures und Natron, Hermann XXII, 442. Ueber die Producte der Einwirkung desselben auf das Indigblau, Fritzsche XXIII, 67. Ueber die Einwirkung desselben auf Campher, Delalande XXIII, 387. *Schwefelkohlenstoffäthersaures*, über dasselbe, Couërbe XXIII, 86; *xanthinsaures*, Wirkung der Hitze auf dasselbe, Couërbe XXIII, 96; *chlorsaures*, Wirkung des Jods auf dasselbe, Millon XXIII, 253; *pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXIII, 368 und Dumas XXIV, 218; *leimzuckersalpetersaures*, über dasselbe, Boussingault XXIV, 162; *önanthylsaures*, über dasselbe, Tilley XXIV, 242; *bromsaures*, über ein besonderes Verhalten desselben, Fritzsche XXIV, 285.
Kalium, Verhalten desselben zu Kümmelöl, Schweizer XXIV, 272.
Kalium-Cuminol, über dasselbe, Gerhardt u. Cahours XXIII, 337.
Kalk, hydraulischer XXII, 511; *pikrinsalpetersaurer*, über denselben, Marchand XXIII, 374; *campholsaurer*, über denselben, Delalande XXIII, 389.
Kalkstein, über den vom Krienberg bei Rüdersdorf und einige Cementsteine, Meyer XXII, 405.
Karsten, Darlegung des sehr merkwürdigen Verhaltens, welches die Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser befolgen XXII, 247. Ueber das Verhalten der Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser XXII, 367.
Kartoffeln, nachträgliche Bemerkungen über die Ausmittelung des Stärkegehaltes derselben, Lüdersdorff XXII, 127.
Käsestoff, Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über denselben, das Albumin, Fibrin und die weisse Materie der Blutkörperchen XXIV, 190.
Kersten, Carl, Untersuchung eines neu entstandenen natürlichen Silicates und Versuche zur Erklärung seiner Bildung und des Kieselsäuregehaltes von Grubenwässern XXII, 1. Vorkommen des Vanadins XXIV, 379.
Kesselstein, über die Bildung desselben in den Zuckerkesseln, Avequin XXIV, 168.
Kiese, Beiträge zur nähern Kenntniss einiger und der kiesbildenden Metalle, auch neuer Isomorphien, Breithaupt Nw. XXII, 384.
Kilpatrickquarz, über denselben, Thomson XXII, 436.

Digitized by Google

Kohle, über die Wärmemenge, die sich bei der Verbrennung derselben und des Kohlenoxydgases entwickelt, Ebelmen XXII, 190. Wirkung derselben bei der Vegetation, Nw. XXIV, 335.

Kohlenoxydgas, über die Wärmemenge, die sich bei der Verbrennung desselben und der Kohle entwickelt, Ebelmen XXII, 190.

Kohlenstoff, Untersuchungen über das wahre Atomgewicht desselben, Dumas u. Stass XXII, 300. Beobachtungen in Betreff des Atomgewichtes desselben und der Anwendung der Schwefelsäure zur Bestimmung des Wassers bei organischen Analysen, Persoz XXIII, 302. Ueber das Atomgewicht desselben, Erdmann und Marchand XXIII, 159. Ueber das Atomgewicht desselben, Redtenbacher und Liebig Nw. XXIV, 64. Bemerkungen zu der Abhandlung von Dumas und Stass über das Atomgewicht desselben, Liebig Nw. XXIV, 64. Ueber die angebliche Verwandlung desselben in Silicium und von Rhodium in Eisen, Tilley Nw. XXIV, 335. Atomgewicht desselben, bestimmt aus den Versuchen von Dumas und Stass, Erdmann und Marchand durch die Methode der kleinsten Quadrate, Röber XXIV, 451.

Koosen, J., die Quantitätsverhältnisse der unzerlegten Stoffe und das spec. Gewicht der Erde XXII, 490.

Körper, üb. die Ausdehnung derselben beim Erstarren, Marx XXII, 135.

Krystallbildung, über die Lichterscheinungen bei derselben, Rose XXIII, 447.

Krystalle, über die Entstehung der Abstumpfungsflächen bei denselben, Marchand XXIII, 460.

Krystallform, über die Abhängigkeit derselben vom Atomvolumen, Kopp Nw. XXIII, 192.

Krystallformen, neue Bestimmung der der wichtigeren stickstofffreien organischen Säuren, Wackenroder XXIII, 202.

Krystallographie, über die Nothwendigkeit einer genügenden Beachtung derselben in der Chemie, Wackenroder XXIII, 193.

Kuhlmann, Friedr., über das Effloresciren der Mauern und ähnliche Erscheinungen XXIII, 308. Ueber verschiedene Stickstoffverbindungen XXIV, 225.

Kümmelöl, Untersuchung über dasselbe, Schweizer XXIV, 257. Verhalten desselben zu Kalihydrat, Schweizer XXIV, 262. Verhalten desselben zur Phosphorsäure, Schweizer XXIV, 264. Verhalten desselben zu Jod, Kalk und Kalium, Schweizer XXIV, 266; *römisches*, üb. dasselbe, Gerhardt u. Cahours XXIII, 322.

Kupfer, über Vergoldung desselben auf hydro-elektrischem Wege, Biewend XXIII, 252. Ueber das Verhalten des metallischen zu einigen Metalllösungen, Reinsch XXIV, 244. Neues Verfahren zur Erkennung desselben bei gerichtlich-medicinischen Analysen, Verguin XXIV, 250.

Kupferoxyd, *krokonsaures*, über dasselbe, Gmelin Nw. XXII, 384; *leimzuckersalpetersaures*, üb. dasselbe, Boussingault XXIV, 183.

Kupferoxyd-Ammoniaktartrat, über dasselbe, du Menil Nw. XXIII, 320.
Kupffer, A. T., über das Gewicht eines Cubikzolles reinen Wassers XXII, 62.

L.

Lactuca sativa, über freiwillige Veränderung des destillirten Wassers derselben und einen in dieser Pflanze angetroffenen krystallisirbaren neuen Stoff, Pagenstecher Nw. XXII, 384.
Lakmus, Beiträge zur chemischen Geschichte desselben und der Orseille, Kane Nw. XXIV, 334.
Landerer, Resultate der Untersuchung der bei *Diarrhoea infantium* excernirten Flüssigkeit u. s. w. XXIV, 62.
Langlois, Einwirkung des Ammoniakgases auf brennende Kohlen; Bildung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak und Entwickelung von Wasserstoffgas XXIII, 232.
Langouné, s. Simon.
Larocque, Anton, zur Geschichte der Gallussäure XXIV, 34.
Laumonit, über denselben, Thomson XXII, 428. Vorkommen desselben, Leonhard XXIV, 408. Analyse desselben, des Analzim und Stilbit, Leonhard XXIV, 410.
Leidenfrost'sches Phänomen, einige Versuche über dasselbe, Marchand XXIII, 137.
Leimsüss, Bemerkungen über die Zusammensetzung desselben und der Leimsüssalpetersäure, Boussingault XXII, 220.
Leimsüssalpetersäure, Bemerkungen über die Zusammensetzung derselben und des Leimsüss, Boussingault XXII, 220.
Leimzucker, über die Zusammensetzung desselben und der Leimzuckersalpetersäure, Boussingault XXIV, 173. Verbindung desselben mit Silberoxyd, Boussingault XXIV, 174. Verbindung desselben mit Kupferoxyd, Boussingault XXIV, 177. Verbindung desselben mit Bleioxyd, Boussingault XXIV, 179.
Leimzuckersalpetersäure, über die Zusammensetzung derselben und des Leimzuckers, Boussingault XXIV, 173.
Leinölfirniss, Bereitung desselben, Jonas XXII, 383.
Leonhard, Gustav, über Entstehung und Umwandlung der Zeolithe XXIV, 402.
Leuchtgas, Bemerkungen über dasselbe, Penot XXIV, 106.
Levol, A., über die Mennige XXII, 38. Verfahren zur Bestimmung und Erkennung von Antimonchlorid u. Antimonsuperchlorid XXIV, 253.
Licht, neue Thatsachen in Bezug auf die chemische Wirkung desselben XXIV, 91. Ueb das der voltaischen Säule, de la Rive XXIV, 412.
Liebig, Brief des Hrn. Liebig an Hrn. Denis aus Commercy über Albumin, Fibrin, die weisse Materie der Blutkörperchen und den Käsestoff XXIV, 190.

Digitized by Google

Lithofellinsäure, über dieselbe, einen Bestandtheil der Gallenconcremente, Göbel Nw. XXIV, 335. Zusammensetzung derselben, Ettling und Will Nw. XXIV, 335.

Longchamp, über die Verbindung des Cyanquecksilbers mit Chlorkalium XXIII, 247.

Löwig, Carl, üb. die Verbindung des Cyanquecksilbers mit Chlorkalium XXIII, 247. Bemerkungen über Herrn Prof. Schröder's Abhandlung: Allgemeine Begründung der Volumentheorie u. s. w. XXII, 244. Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Kreuznach XXIII, 257. Ueber die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers XXIV, 393.

Lüdersdorff, nachträgliche Bemerkungen über die Ausmittelung des Stärkegehaltes der Kartoffeln XXII, 127. Ueber den Säuregehalt verschiedener Weine XXIV, 482.

Luft, Untersuchungen über die, welche in den Poren des Schnees enthalten ist, Boussingault XXIII, 237. Quantität der für das Athmen eines Pferdes nothwendigen XXIII, 244. Untersuchungen über die wahre Zusammensetzung der atmosphärischen, Dumas u. Boussingault XXIV, 65.

Lymphe, Analyse derselben und des Chylus, Rees XXIII, 399.

M.

Manganoxydul, dasselbe u. Eisenoxydul in Chlorgas, Nw. XXIV, 335.

Mangansilicat, Notiz über das von Tinzen, Schweizer XXIII, 378.

Magnesia, kohlensaure, über dieselbe, Thomson XXII, 434; *pikrinsalpetersaure*, über dieselbe, Marchand XXIII, 375.

Magnetfels, Bemerkungen über einen an der Bergstrasse, Suckow XXIV, 397.

Mallet, Rob., über die Zerstörung des Guss- und Schmiedeeisens im Wasser XXII, 352.

Malaguti, über den Chloroxaläther und die von ihm abgeleiteten Körper XXII, 199.

Marchand, Rich. Fel., Berichtigung der angeblichen Essigätherbildung aus Essigsäure XXII, 256. Ueber die Verbindung des Schwefels mit dem Chlor XXII, 507. Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten Citronensäure XXIII, 60. Einige Versuche über das Leidenfrost'sche Phänomen XXIII, 137. Ueber die Pikrinsalpetersäure XXIII, 363. Ueber die Verdampfung ungleichflüchtiger gemischter Flüssigkeiten XXIII, 454. Ueber die Entstehung der Abstumpfungsflächen bei den Krystallen XXII, 460. Beitrag zur Galvanoplastik XXIII, 466. Verbrennung des Sauerstoffgases XXIV 192. Marchand, R. F., u. Scheerer, Th., Untersuchungen übe einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomentheorie XXIV, 129.

Marchand u. Erdmann, s. Erdmann.

Marmorbeizung, künstliche XXIII, 311.

Digitized by Google

Marx, C., über das Tönen erhitzter gläserner Röhren XXII, 129. Ueber die Ausdehnung der Körper beim Erstarren XXII, 135.

Materien, die extractiven, Simon Nw. XXIV, 336.

Maximilian, Herzog von Leuchtenberg, ein paar neue Experimente der Galvanoplastik XXIII, 143.

Meconsäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 205. Beitrag zur Kenntniss derselben, Wackenroder XXIII, 320.

Medaillen, Darlegung eines neuen Verfahrens, Abdrücke von denselben und ähnlichen Gegenständen in metallischem Kupfer durch Druck hervorzubringen, Osann Nw. XXIII, 512.

Mellithsäure, über dieselbe, Wöhler XXIII, 212.

Melloni und **Piria**, über die Fumarolen XXII, 52.

Mennige, über dieselbe, Levol XXII, 38.

Menschenschädel, Notiz über einen in Brauneisenstein und Bitumen umgewandelten, Kersten Nw. XXIV, 336.

Mesit, über denselben, Schweizer XXIII, 26.

Mesiten, über dasselbe, Schweizer XXIII, 30.

Mesolit, über denselben, Thomson XXII, 426.

Metaholzhumussäure, über dieselbe, Hermann XXII, 72.

Metalle, über Darstellung derselben auf nassem Wege und über die Vervielfältigung vertieft gravirter Kupferplatten durch Galvanismus, Elsner XXII, 339. Ueber die Schweissbarkeit derselben und die Damascirung von Gold und Silber, Fournet XXII, 437.

Metallsalze, über mehrere gallussaure, Bley Nw. XXIV, 336; *xanthinsaure*, über dieselben, Couërbe XXIII, 106.

Meteorsteinfall in Schlesien, v. Glocker XXIII, 285.

Methol, über dasselbe, Schweizer XXIII, 48. Verhalten desselben zum Schwefelsäurehydrat, Schweizer XXIII, 49.

Meyer, Hermann, über den Kalkstein vom Krienberg bei Rüdersdorf und einige Cementsteine XXII, 405.

Milchgährung, über dieselbe, Boutron-Charlard und Frémy XXIV, 51 und XXIV, 364.

Millon, Wirkung des Jods auf chlorsaures Kali XXIII, 253. Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Chlors XXIII, 295.

Mineralien, über die in der Nähe von Glasgow vorkommenden, Thomson XXII, 416. Analyse zweier skandinavischer, Plantamour XXIV, 300.

Mineralwasser, chemische Untersuchung des zu Kreuznach, Löwig XXIII, 257.

Mineralwässer, Beschreibung des Verfahrens, den Kohlensäuregehalt derselben an der Quelle zu bestimmen, Schrötter Nw. XXIV, 335.

Mitscherlich, über die Zimmtsalpetersäure und die zimmtsalpetersauren Salze XXII, 193.

Moder, Untersuchungen über denselben, Hermann XXII, 65 und XXIII, 276.

Digitized by Google

Molybdänsäure, Darstellung derselben aus molybdänsaurem Bleioxyd, Nw. XXIII, 320.
Morin, A., über die Unentzündlichkeit der Gewebe XXIV, 281.
Mudesige Säure, über dieselbe, den Pigotit und die Mudesinsäure, Johnston XXII, 182.
Mudesinsäure, über dieselbe, den Pigotit und die mudesige Säure, Johnston XXII, 182.
Mulder, G. J., über die Natur des Eisenbaumes XXII, 41.
Murexid, über die Bereitung von demselben, von Alloxan, Alloxantin, thionursaurem Ammoniak und Uramil, Gregory XXII, 371.
Muscatbutter, über das feste Oel derselben, Playfair Nw. XXII, 512.
Mylius, Beitrag zur Kenntniss des Caryophyllins XXII, 105.

N.

Nahrungsmittel, über die stickstoffhaltigen des Pflanzenreiches, Liebig Nw. XXIV, 335. Zusammensetzung der stickstoffhaltigen des Pflanzenreiches, des Gehirns und des Eigelbs, Jones Nw. XXIV, 336.
Naphtalinsäure, über dieselbe u. ein bei ihrer Darstellung entstehendes flüchtiges Product, de Marignac Nw. XXIII, 320.
Natrium, über das Verbrennen desselben auf Wasser, Vogel XXIII, 510.
Natrolit, über denselben, Thomson XXII, 425.
Natron, über neunachtelkohlensaures Kali und Natron, Hermann XXII, 442; *pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Marchand XXIII, 369.
Nitranisid, über dasselbe, Cahours XXIV, 358.
Nitrolin, über dasselbe, Hermann XXIII, 379.
Nordseewasser, Analyse desselben, Clemm Nw. XXII, 384.
Notizen, chemische, von Böttger Nw. XXII, 384. Notizen chemischen und physikalischen Inhalts, Böttger Nw. XXIV, 335. Mineralogische, Suckow XXIV, 397.

O.

Ocker, schöner rother für Maler XXII, 511.
Oefen, üb. den Betrieb der Gas-, Weiss-, Puddlings- und Schweissöfen zu Wasseralfingen, Schönberg XXII, 383.
Oel, über ein flüchtiges aus den Aepfeln, Rossignon XXIII, 398. Ueber das flüchtige, welches dem mittelst Roheisen entwickelten Wasserstoffgase den Geruch ertheilt, Schrötter Nw. XXIV, 335. Das des bittern Fenchels, Cahours XXIV, 359.
Oele, ätherische, chemische Untersuchung über dieselben, Gerhardt u. Cahours XXII, 60. Auszug einer Abhandlung des Hrn. Pelouze über dieselben im Allgemeinen und besonders über die Oele des *Dryobalanops camphora* XXII, 379. Ueber dieselben, Gerhardt u. Cahours XXIII, 321.

Digitized by Google

Oenanthyläther, über denselben, Tilley XXIV, 239.
Oenanthylsäure, über dieselbe, Tilley XXIV, 239.
Orseille, Beitrag zur chemischen Geschichte derselben und des Lakmus, Kane Nw. XXIV, 334.
Oersted, über Capillarität XXIII, 472. Ueber eine neue elektrische Wage XXIII, 474.
Orthit, Untersuchung desselben, des Allanit, Cerin und Gadolinit, Scheerer XXII, 449.
Osann, über eine Vervollkommnung des galvanoplastischen Verfahrens XXIII, 316.
Oxalsäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 203.

P.

Palladium, Schweissbarkeit desselben, Biewend XXIII, 248.
Palladium-Haloide, über einige Verbindungen derselben mit Ammoniak, Fehling Nw. XXIV, 335.
Palmöl, über eine in demselben enthaltene fette Säure, Frémy Nw. XXII, 64. Untersuchung desselben in der Cacaobutter, Stenhouse Nw. XXII, 64 und 124. Ueber eine neue Säure aus demselben, Frémy XXII, 120.
Paramid, über dasselbe, Wöhler XXIII, 216.
Payen, Analyse des Wassers aus dem artesischen Brunnen von Grenelle XXIII, 316.
Péligot, Eugen, Untersuchungen über die durch salpetrige Säure und salpetrige Salpetersäure gebildeten Bleisalze XXIII, 124. Ueber das Atomgewicht des Urans XXIII, 494. Untersuchungen über die salpetrige Salpetersäure und die salpetrige Säure XXIII, 504. Ueber das Uran XXIV, 442.
Pelouze, J., Auszug einer Abhandlung desselben über die ätherischen Oele im Allgemeinen und besonders über die Oele des *Dryobalanops camphora* XXII, 379. Bemerkungen über die Zersetzung des Ammoniaks durch die Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff XXIII, 499.
Penny, F., über die Wirkung der Salpetersäure auf chlor-, jod- und bromsaures Kali und Natron XXIII, 296.
Penot, Bemerkungen über das Leuchtgas XXIV, 106.
Persoz, J., über die Umwandlung der Weinstein-, Citronen-, Schleim- und Gallussäure durch die Superoxyde des Bleies und Mangans XXIII, 54. Beobachtungen in Betreff des Atomgewichtes der Kohle und der Anwendung der Schwefelsäure zur Bestimmung des Wassers bei organischen Analysen XXIII, 302.
Petzholdt, A., über die bei der Verbrennung des Diamants zurückbleibende Asche XXIII, 475.
Phosphorige Säure, Reaction für dieselbe, Nw. XXIV, 335.
Phosphorsäure, über die Wirkung der wasserfreien auf die wasserfreie Camphersäure, Walter XXII, 180. Bereitung der wasser-

Digitized by Google

freien, Delalande XXIII, 300. Officinelle und Jodkalium, Nw. XXIV, 335.
Pigotit, über die Zusammensetzung desselben, die mudesige Säure und Mudesinsäure, Johnston XXII, 182.
Pikrinsalpetersäure, über dieselbe, Marchand XXIII, 363. Ueber dieselbe, Dumas XXIV, 215.
Piria, s. Melloni.
Plantamour, Philipp, über das Stickstoff-Quecksilber XXIV, 220. Analyse zweier skandinavischer Mineralien XXIV, 300.
Platin, Bemerkungen über die Krystallisation desselben, nebst Modificationen in d. Bearbeitung dieses Metalles, Jacquelain XXII, 22.
Porphyr, Analyse des von Kreuznach im Nahethale, Schweizer XXII, 155.
Prasolit, über denselben, Thomson XXII, 434.
Preisaufgaben, die der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1841 XXIV, 382.
Prideaux, John, Notiz über ein natürliches Eisensubsulphat aus Chili XXIV, 127.
Pseudo-Essigsäure, über dieselbe, Nöllner Nw. XXIV, 64.
Purpur, derselbe auf Glas XXII, 511.
Purpurschwefelsäure, über dieselbe, Dumas XXIV, 208.

Q.

Quecksilberoxydulsalze, über dieselben, Rose XXIII, 491.
Quecksilbersublimat, ätzender, über das Verhalten des Schwefelwasserstoffes und einiger metallischer Sulfüre zu demselben in seiner wässrigen Auflösung, Pagenstecher Nw. XXII, 384.
Quellsatzsäure, Charakteristik derselben, Hermann XXII, 74.
Quercitronenrinde, über den gelben Farbstoff derselben, Bolley Nw. XXII, 384.

R.

Rammelsberg, C., über die Bromsäure und ihre Salze XXII, 364. Ueber die Sulfantimoniate und Sulfarseniate XXII, 495.
Reagentien, Grenzen der Empfindlichkeit einiger, Harting XXII, 45.
Rees, G. O., Analyse des Chylus und der Lymphe XXIII, 399.
Refractionsindex, über die Bestimmung des einiger zur organischen Chemie gehöriger Körper, Deville XXIII, 134.
Refractionsvermögen, Untersuchungen über das der Flüssigkeiten, Becquerel u. Cahours XXIII, 129.
Reinsch, H., über das Verhalten des metallischen Kupfers zu einigen Metalllösungen XXIV, 244. Chemische Untersuchung des Torfes XXIV, 274.
Rheinsand, über Platingehalt desselben, Döbereiner Nw. XXII, 512

Digitized by Google

Rhodium, über die angebliche Verwandlung desselben in Eisen und von Kohlenstoff in Silicium, Tilley Nw. XXIV, 335.
Richter, J. B., über die Arbeiten desselben, Hess XXIV, 420.
Ricinusöl, über einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe, Tilley XXIV, 237.
Röber, Atomgewicht des Kohlenstoffes, bestimmt aus den Versuchen von Dumas und Stass, Erdmann und Marchand durch die Methode der kleinsten Quadrate XXIV, 451.
Röhren, gläserne, über das Tönen erhitzter, Marx XXII, 129.
Rohrzucker, über die Gährungsfähigkeit desselben, Löwig XXIV, 339.
Rose, H., üb. die in der Natur vorkommenden Aluminate XXII, 358. Bemerkungen über das Arsenikwasserstoffgas XXII, 362. Ueber die Verbindung der flüchtigen Chloride mit Ammoniak und über ihre Zusammensetzungsweise XXII, 499. Ueber die Gährungsfähigkeit der Zuckerarten XXIII, 393. Ueber die Quecksilberoxydulsalze XXIII, 491. Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung XXIII, 447.
Rose, Adolph, über das Antimonoxyd XXIV, 56.
Rossignon, über ein flüchtiges Oel aus den Aepfeln XXIII, 398.
Rüböl, raffinirtes, verhältnissmässige Leuchtkraft desselben und des Baumöles XXIV, 334.

S.

Salmiak, über die Einwirkung desselben auf Jodkalium und über eine eigenthümliche Art, das Jodsalz als Arzeneimittel zum äusserlichen Gebrauche anzuwenden, Vogel XXII, 144.
Salpeterbildung, über dieselbe, die Inkrustation der Dampfkessel, Theorie des Bleichens, Bildung von Cyanüren, Kuhlmann Nw. XXIII, 320.
Salpetersäure, über salpetrige Säure und ihre Verbindung mit derselben XXII, 14. Ueber die Wirkung derselben auf chlor-, jod- u. bromsaures Kali und Natron, Penny XXIII, 296. Producte der Einwirkung derselben auf Naphtalin, de Marignac Nw. XXIII, 320. Ueber einige Producte der Einwirkung derselben auf Ricinusöl, Tilley XXIV, 237. *Salpetrige*, Untersuchungen über die durch dieselbe und durch salpetrige Säure gebildeten Bleisalze, Péligot XXIII, 124. Untersuchungen über dieselbe und die salpetrige Säure, Péligot XXIII, 504.
Salpetrige Säure, über dieselbe und ihre Verbindung mit Salpetersäure, Fritzsche XXII, 14. Untersuchungen über die durch dieselbe u. salpetrige Salpetersäure gebildeten Bleisalze, Péligot XXIII, 124. Untersuchungen über dieselbe und die salpetrige Salpetersäure, Péligot XXIII, 504.
Salze, Darlegung des sehr merkwürdigen Verhaltens, welches dieselben bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser befolgen,

Digitized by Google

Karsten XXII, 247. Ueber das Verhalten derselben bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Wasser, Karsten XXII, 367. Ueber eine neue Art, die käuflichen chlorsauren zu prüfen, Choron XXIV, 61. Ueber bleichende, Detmer XXIV, 123. *Cuminsaure*, über dieselben, Gerhardt u. Cahours XXIII, 332.

Salzsoole, Analyse der zu Neusalza, Wackenroder Nw. XXIV, 336. Analyse der neuerbohrten zu Artern, Wackenroder Nw. XXIV, 336.

Santonin, Darstellung desselben, Guillemette Nw. XXII, 512.

Sarcocollaharz, über dasselbe, Johnston XXIII, 397.

Sauerstoffgas, Verbrennung desselben, Marchand XXIV, 192.

Saussure, Theod. v., über die Weingährung XXIV, 47.

Schafhäutl, neue Verbindung von arseniger Säure und Schwefelsäure XXIII, 298.

Scheerer, Theod., Untersuchung des Allanit, Orthit, Cerin u. Gadolinit XXII, 449. S. auch Marchand.

Schinkengeruch, künstlicher XXII, 511.

Schleimsäure, über die Umwandlung derselben, der Weinstein-, Citronen- und Gallussäure durch die Superoxyde des Bleies u. Mangans, Persoz XXIII, 54. Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 208.

Schmiedeeisen, über die Zerstörung desselben und des Gusseisens im Wasser, Mallet XXII, 352.

Schönberg, H., Bericht über den Betrieb der Gas-, Weiss-, Puddlings- und Schweissöfen zu Wasseralfingen XXII, 385.

Schröder, Rechtfertigung der Volumentheorie gegen Löwig's Bemerkungen XXIII, 436.

Schubarth, über Bleiweiss und Bleiweissfabrication XXIV, 328.

Schubert, praktische Beiträge zur Galvanoplastik XXIII, 190.

Schwefel, über die Verbindungen desselben mit Chlor, Marchand XXII, 507. Ueber den Dimorphismus desselben, Marchand und Scheerer XXIV, 129. Ueber eine neue Sauerstoffsäure desselben, Langlois Nw. XXIV, 336. Bestimmung desselben bei der Analyse des Eisens, Van den Bröck XXIV, 381. Ueber zwei krystallisirte Verbindungen des Ammoniums mit demselben, Fritzsche XXIV, 460.

Schwefelammonium, s. *Schwefel*.

Schwefelcadmium, über dasselbe, Thomson XXII, 436.

Schwefelcyan, üb. dasselbe, Parnell XXIV, 334 u. Nw. XXIV, 335.

Schwefelkieskrystalle, Beschreibung anomal gebildeter, Suckow XXIV, 400.

Schwefelkohlenstoff, über denselben, Couërbe XXIII, 83. Beschreibung eines Verfahrens zur Bereitung dess., Schrötter Nw. XXIV, 335.

Schwefelsäure, neue Verbindung von derselben und arseniger Säure, Schafhäutl XXIII, 298. Beobachtungen in Betreff des Atomgewichtes der Kohle und der Anwendung der Schwefelsäure zur Bestimmung des Wassers bei organischen Analysen, Persoz XXIII,

Digitized by Google

302. Ueber das Verhalten der wasserfreien zu einigen brennbaren Körpern, Vogel XXIII, 511. Ueber die freiwillige Bildung derselben bei den Schwefelquellen, Dupasquier XXIV, 294.

Schweflige Säure, dieselbe als Reagens, Nw. XXIV, 335.

Schweizer, Eduard, Analyse des Porphyrs von Kreuznach im Nahethale XXII, 155. Ueberblick der chemischen Verhältnisse des geistigen Productes der trocknen Destillation des Holzes XXIII, 1. Notiz über das Mangansilicat von Tinzen XXIII, 278. Untersuchung über das Kümmelöl XXIV, 257.

Schwingungen, über eine besondere Art derselben, Jerichau XXIII, 469.

Scolezit, über denselben, Thomson XXII, 426.

Seepflanzen, über die von denselben entwickelten Gase, Aimé XXIV, 439.

Seife, Untersuchung einer sehr wohlfeilen, Geiseler Nw. XXIII, 320.

Silber, Färben mit demselben und Gallus XXII, 510.

Silberoxyd, cuminsaures, über dasselbe, Gerhardt und Cahours XXIII, 833; *campholsaures*, Delalande XXIII, 389; *leimzuckersalpetersaures*, über dasselbe, Boussingault XXIV, 181; *anilsaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 214; *pikrinsalpetersaures*, über dasselbe, Dumas XXIV, 217; *önanthylsaures*, über dasdasselbe, Tilley XXIV, 240.

Silicat, Untersuchung eines neu entstandenen natürlichen und Versuche zur Erklärung seiner Bildung und des Kieselsäuregehaltes von Grubenwässern, Kersten XXII, 1.

Simon, J. Franz, die Farbstoffe des Blutes XXII, 109. Untersuchung von Blut und einiger pathologischen und normalen Se- und Excrete XXII, 116. Beobachtung des Cyanurins XXII, 120. Simon u. Langouné, über die Eigenschaft animalischer Stoffe, Jodsäure zu zersetzen und das Jod daraus abzuscheiden XXII, 376.

Solly, über das Bleichen von vegetabilischem Wachs XXII, 372.

Sondhauss, s. Frankenheim.

Specifisches Gewicht, über dasselbe, den Isomorphismus und das Atomvolumen, Kopp Nw. XXII, 64.

Specifische Wärme, Untersuchungen über dieselbe, de la Rive und Marcet Nw. XXIII, 192. Ueber die zusammengesetzter Körper, Schröder Nw. XXIII, 192. Untersuchungen über die einfacher und zusammengesetzter Körper, Regnault Nw. XXIV, 336.

Spiräaöl, Bereitung desselben, Nw. XXIV, 335.

Steinölquelle XXIII, 312.

Stellit, eine neue Mineralspecies, Thomson XXII, 423.

Stenhouse, Untersuchung des Palmöles u. der Cacaobutter XXIII, 124.

Sternanisöl, über dasselbe, das Fuselöl der Kartoffeln, das feste Anisöl und das Fenchelöl, Cahours XXII, 58. Ueber dasselbe, das Fenchelöl und Anisöl, Cahours XXIV, 337.

Stickstoff, neue Methode zur Bestimmung desselben in organischen

Digitized by Google

Verbindungen, Varrentrapp u. Will XXIV, 303 u. Nw. XXIV, 335.

Stickstoff-Quecksilber, über dasselbe, Plantamour XXIV, 220.

Stickstoffverbindungen, über verschiedene, Kuhlmann XXIV, 225.

Stilbit, über denselben und den Heulandit, Thomson XXII, 492.

Stoffe, die Quantitätsverhältnisse der unzerlegten und das spec. Gewicht der Erde, Koosen XXII, 490.

Strontian, pikrinsalpetersaurer, über denselben, Marchand XXIII, 373.

Suckow, G., mineralogische Notizen XXIV, 397. Bemerkungen über einen Magneteisenfels an der Bergstrasse XXIV, 397. Beschreibung anomal gebildeter Schwefelkieskrystalle XXIV, 400. Physikalisch-historische Berichtigung XXIV, 418.

Sulfantimoniate, über dieselben und die Sulfarseniate, Rammelsberg XXII, 495 u. Nw. XXIII, 192.

Sulfarseniate, über dieselben und die Sulfantimoniate, Rammelsberg XXII, 495 und Nw. XXIII, 192.

Sulfisatin, über dasselbe, Erdmann XXIV, 16.

Sulfocamphinsäure, über dieselbe, Delalande XXIV, 187 u. 189.

Sulfochlorisatin, über dasselbe, Erdmann XXIV, 6.

Sulfocumensäure, üb. dieselbe, Gerhardt u. Cahours XXIII, 359.

Sulforetinylsäure, über dieselbe, Gerhardt und Cahours XXIII, 348.

T.

Tempelbrunnen, über den zu Rohitsch, Schrötter Nw. XXIV, 335.

Temperatur, Beobachtungen über dieselbe in den Gruben von Wieliczka, Zeuschner XXII, 368.

Tereben, über dasselbe, Deville XXII, 82.

Terebenhydrat, über dasselbe, Deville XXII, 93.

Terebilen, über dasselbe, Deville XXII, 164.

Terpentinöl, üb. dasselbe, Deville XXII, 81. Wirkung des Chlors auf dasselbe, Deville XXII, 100. Ueb. dasselbe, Deville XXII, 158.

Terpentinölbromür, über dasselbe, Deville XXII, 102.

Teutoburger Wald, Beiträge zur Kenntniss desselben und des Wesergebirges, Rudolph und Wilhelm Brandes XXIII, 479.

Theobromin, über dasselbe, Woskressensky XXIII, 394.

Thermochemische Untersuchungen, Hess Nw. XXIII, 192.

Thermoneutralität, über dieselbe und damit verwandte Gegenstände, Hess XXII, 185.

Thierry, über die Quajacsäure XXIV, 333.

Thomson, Thomas, über die in der Nähe von Glasgow vorkommenden Mineralien XXII, 416.

Thomsonit, über denselben, Thomson XXII, 424.

Tilley, Thomas Georg, über einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl XXIV, 237.

Digitized by Google

Titaneisen, über das aus den Umgebungen von Uddevalla, Plantamour XXIV, 302.

Titansäure, Verhalten derselben gegen einige Reagentien bei verschiedener Verdünnung, Biewend XXIII, 251.

Torf, chemische Untersuchung desselben, Reinsch XXIV, 274. Stickstoffgehalt desselben XXIV, 380.

Torfsäure, über dieselbe, Hermann XXII, 75.

Traubensäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 207.

U.

Ultramarin, chemische Untersuchung über die blaue Färbung desselben, Elsner XXIV, 385.

Unentzündlichkeit, über die der Gewebe, Morin XXIV, 281.

Unterschweflige Säure, über einige Doppelsalze derselben, Lenz Nw. XXIV, 336.

Untersuchungen, chemisch-physiologische, Scheerer Nw. XXIV, 335.

Untersuchungen, thermochemische, Hess Nw. XXIV, 336.

Ural-Orthit, über denselben und über Irit, zwei neue Mineralien, Hermann XXIII, 273.

Uramil, über die Bereitung von demselben, von Alloxan, Alloxantin, thionursaurem Ammoniak und Murexid, Gregory XXII, 371.

Uran, über das Atomgewicht desselben, Péligot XXIII, 494. Ueber dasselbe, Péligot XXIV, 442.

V.

Vanadin, über das Vorkommen desselben XXII, 381. Ueber ferneres Vorkommen desselben in den Kupferschieferschlacken u. s. w. von den Mansfelder Hütten, von Sangerhausen in Thüringen u. der Friedrichshütte bei Reichelsdorf in Hessen, Kersten Nw. XXIII, 512. Resultate der Prüfung des Kupferschiefers, so wie mehrerer damit vorkommenden Mineralien auf dasselbe, Kersten Nw. XXIV, 336. Vorkommen desselben, Kersten XXIV, 379.

Van den Bröck, Bestimmung des Schwefels bei der Analyse des Eisens XXIV, 381.

Varrentrapp, F., und Will, H., neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen XXIV, 303.

Veratrumsäure-Aether, Darstellung desselben, Will Nw. XXII, 512.

Verbindungen, über die Unterscheidung der salpetersauren in verdünnten Auflösungen, Vogel XXIII, 507.

Digitized by Google

Verdampfung, über die ungleich flüchtiger gemischter Flüssigkeiten, Marchand XXIII, 454.

Vergoldung, Anwendung des Verfahrens derselben auf nassem Wege auf die Kupferstecherkunst XXII, 376. Ueber die Methode derselben auf nassem Wege XXIII, 148.

Verguin, neues Verfahren zur Erkennung des Kupfers bei gerichtlich-medicinischen Analysen XXIV, 250.

Vicat, N., Untersuchungen über die verschiedenen Eigenthümlichkeiten, welche die Steine, die Cement und hydraulischen Kalk enthalten, durch unvollständiges Brennen annehmen können; eingeleitet durch Bemerkungen über die anomalen Kalkarten, welche den Uebergang von den stark hydraulischen Kalkarten zu den Cementen bilden XXII, 251.

Vogel, A., über die Einwirkung des Salmiaks auf Jodkalium und eine eigenthümliche Art, das Jodsalz als Arzeneimittel zum äusserlichen Gebrauche anzuwenden XXII, 144.

Vogel jun., über die Unterscheidung der salpetersauren Verbindungen von den chlorsauren in verdünnten Auflösungen XXIII, 507. Ueber das Verbrennen des Natriums auf Wasser XXIII, 510. Ueber das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zu einigen brennbaren Körpern XXIII, 511.

Volumentheorie, Bemerkungen über Hrn. Prof. Schröder's Abhandlung: Allgemeine Begründung derselben u. s. w., Löwig XXII, 244. Ueber dieselbe, Kopp Nw. XXIII, 192. Rechtfertigung derselben gegen Löwig's Bemerkungen, Schröder XXIII, 436.

W.

Wachs, *vegetabilisches*, über das Bleichen von demselben, Solly XXII, 372.

Wackenroder, Heinr., über die Verschiedenheit des Agalmatoliths, nebst chemischer Analyse eines chinesischen Bildsteines XXII, 8. Ueber die Nothwendigkeit einer genügenden Beachtung der Krystallographie in der Chemie XXIII, 193. Neue Bestimmung der Krystallformen der wichtigeren stickstofffreien organischen Säuren XXIII, 202. Ueb. die Idiotypie unkrystallinischer organischer Körper, insbesondere der Eichengerbsäure und Huminsäure XXIV, 18. Ueber die Metamorphose der Eichengerbsäure in ihrer wässr. Lösung XXIV, 28.

Wage, über eine neue elektrische, Oersted XXIII, 474.

Walter, Philipp, über die Wirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die wasserfreie Camphersäure XXII, 180. Ueber ein fossiles Wachs aus Gallicien XXII, 181. Ueber das krystallisirte und das flüssige Cedernöl XXIV, 232.

Wärmemesser, über einen neuen, Jerichau XXIII, 470.

Wasser, über das Gewicht eines Cubikzolles reinen Wassers, Kupffer XXII, 62. Analyse des aus dem artesischen Brunnen von Grenelle, Payen XXIII, 316.

Digitized by Google

Wasserdampf, über die Anwendung desselben zum Löschen des Feuers XXII, 375.
Wasserglas, über die Anwendbarkeit desselben als ein Mittel, das Entbrennen feuerfangender Gegenstände zu verhüten XXIII, 287.
Weine, über den Säuregehalt derselben, Lüdersdorff XXIV, 482.
Weingährung, über dieselbe, v. Saussure XXIV, 47.
Weinsäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 207.
Weinschwefelkohlenstoffsäure, über dieselbe, Couërbe XXIII, 91.
Weinsteinsäure, über die Umwandlung derselben, der Citronen-, Schleim- u. Gallussäure durch die Superoxyde des Bleies und Mangans, Persoz XXIII, 54.
Wesergebirge, Beiträge zur mineralogischen Kenntniss desselben und des Teutoburger Waldes, Rudolph u. Wilh. Brandes XXIII, 479.
Will, s. Varrentrapp.
Wöhler, F., über die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur XXIII, 210. S. auch Hausmann.
Wolfram, über die Zusammensetzung desselben, Graf von Schaffgotsch Nw. XXIII, 512.
Wolframoxyd, Verhalten desselben, Nw. XXIV, 335.
Wolframsäure, vortheilhafte Darstellung derselben, Wittstein Nw. XXII, 384.
Wolle, über die Zusammensetzung derselben, die Theorie ihrer Entfettung und einige von ihrer nähern Zusammensetzung abhängende Eigenschaften, welche auf die industrielle Benutzung derselben Einfluss haben, Chevreul XXII, 227. Trennung des Schwefels von derselben, Chevreul XXII, 235. Von der schwefelfreien, Chevreul XXII, 236.
Woskressensky, über das Theobromin XXIII, 394.
Wurmsamenöl, Analyse desselben, Nw. XXIII, 320.

X.

Xanthil, über dasselbe, Couërbe XXIII, 98.
Xanthingas, von demselben, Couërbe XXIII, 117.
Xanthurin, über dasselbe, Couërbe XXIII, 112. Wirkung des in Alkohol aufgelösten Kali's auf dasselbe, Couërbe XXIII, 115.
Xylit, über denselben, Schweizer XXIII, 14. Verhalten desselben zu Kalihydrat, Schweizer XXIII, 16; zu Kalium 19; zu Schwefelsäurehydrat 21; zu Braunstein und Schwefelsäure 23; zu Chlor 24.
Xylitharz, über das braune, Schweizer XXIII, 45. Ueber das gelbe, Schweizer XXIII, 47.
Xylitnaphta, über dieselbe, Schweizer XXIII, 35.
Xylitöl, über dasselbe, Schweizer XXIII, 42.

Digitized by Google

Z.

Zeolithe, über Entstehung und Umwandlung derselben, Leonhard XXIV, 402.

Zeuschner, L., Beobachtungen über die Temperatur in den Gruben von Wieliczka XXII, 368.

Zimmtsäure, Krystallform derselben, Wackenroder XXIII, 204.

Zimmtsalpetersäure, über dieselbe und die zimmtsalpetersauren Salze, Mitscherlich XXII, 193.

Zinnchlorid, über einige Verbindungen desselben mit Chlormetallen, Bolley Nw. XXIV, 335.

Zuckerarten, über die Gährungsfähigkeit derselben, Rose Nw. XXIII, 192 und XXIII, 393.

Zuckerhumussäure, über dieselbe, Hermann XXII, 65.

Zuckerrohr, über die wachsartige Substanz desselben, Avequin XXII, 238. Vergleichende Untersuchung des auf den Antillen und des in Frankreich gewachsenen, nebst Betrachtungen über die Zukkerfabrication, Hervy XXIV, 157.

Druckfehler.

Bd. XXII. S. 136. Z. 17 v. oben l. 1,3639 statt 1,5639.
Bd. XXIV. S. 2. Z. 11 v. u. l. Procent statt Atom.

Digitized by Google

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google